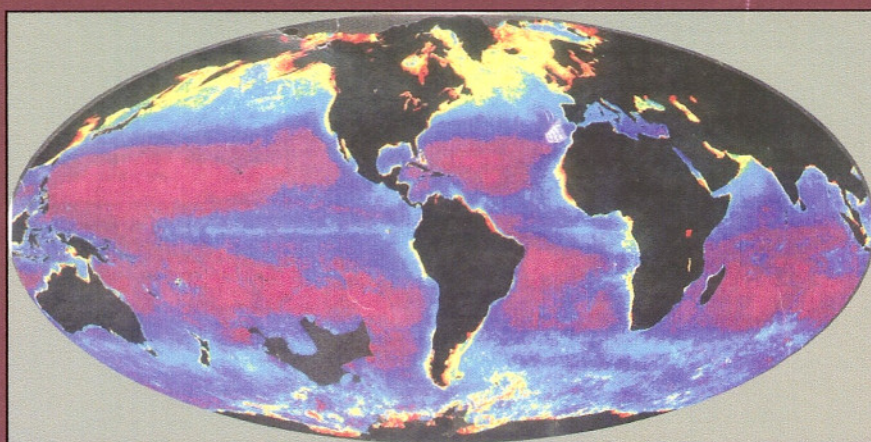


Flujos de carbono inorgánico en sistemas costeros de la península Ibérica



Teodora Ortega Díaz
Cádiz, 2001



UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR

**FLUJOS DE CARBONO INORGÁNICO EN SISTEMAS
COSTEROS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA**

TEODORA ORTEGA DÍAZ

OCTUBRE 2001



Esta Tesis Doctoral ha sido realizada dentro del Grupo de Investigación consolidado del Plan Andaluz de Investigación *Oceanografía y Contaminación Litoral* (RNM 144). El trabajo experimental se ha financiado a través de los siguientes proyectos CICYT: “Cambios en el ciclo del fósforo y sus repercusiones ambientales en una cuenca de pequeño tamaño (río Palmones, Cádiz)” (AMB96-0782), “Modelización del comportamiento de gases con efecto invernadero en sistemas marinos litorales: flujos verticales de dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno” (MAR97-0187) y “Cambios en los ciclos biogeoquímicos y en la fisiografía de una cuenca de pequeño tamaño (río Palmones, Cádiz). Repercusiones ambientales y socioeconómicas” (AMB99-1088). Por otra parte, la realización de los muestreos en los sistemas del cantábrico fue financiada por la Confederación Hidrográfica del Norte mediante el proyecto “Cuantificación de la demanda bentónica de oxígeno en tres sistemas estuáricos de la costa cantábrica”.

Memoria presentada por Teodora Ortega Díaz
para optar al grado de Doctor en Ciencias
Químicas

A handwritten signature in red ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke, positioned above the printed name.

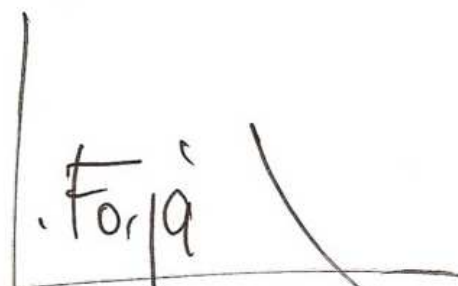
Teodora Ortega Díaz

D. JESÚS M. FORJA PAJARES, Profesor Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Cádiz y D. ABELARDO GÓMEZ PARRA, Catedrático del Departamento de Química-Física de la Universidad de Cádiz, como sus directores

HACEN CONSTAR:

Que esta Memoria, titulada **“Flujos de carbono inorgánico en sistemas costeros de la península Ibérica”**, presentada por D^a. Teodora Ortega Díaz, resume su trabajo de Tesis y, considerando que reúne todos los requisitos legales, autorizan su presentación y defensa para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Cádiz.

Cádiz, Julio de 2001



Dr. Jesús M. Forja Pajares



Dr. Abelardo Gómez Parra

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a los directores de esta tesis, Dr. D. Jesús Forja Pajares y Dr. D. Abelardo Gómez Parra por haberme iniciado en el mundo de la Química Marina y por la confianza puesta en mí. Sin su apoyo, comprensión y ayuda no hubiese podido realizar este trabajo, muchas gracias.

Quiero extender mi agradecimiento al resto del Departamento de Química Física por su ayuda y estímulo en la realización de este trabajo. Al Dr. D. José Antonio Rubio por su amistad, disponibilidad y consejos, y porque no me ha faltado nada cuando él ha estado. Al Dr. D. Ángel del Valls, por su amistad y continuo apoyo. Dr. D. Eduardo González, que con su alegría siempre me sabe arrancar una sonrisa, por su apoyo y su ánimo. A Dr. D. Miguel de Frutos, por esos ratos de charla que han amenizado estos años.

A Rocío compañera de batalla estos años, sin ti no habría sido lo mismo, muchas gracias por tu ayuda, consejos y aguantar mis nervios. A Victor, mí amigo, no sabe cuanto lo voy a echar de menos. Quique, mi adalid, por todas las veces que se ha metido en el agua a coger las muestras y por ser tan especial. Mónica por su fuerza y estar dispuesta a siempre ayudar aunque apenas tenga tiempo. Caroline y Merche, mis cultuquetas, por su ayuda y por los buenos ratos pasados. Laurita “la vasca”, siempre tan risueña y dulce. Inma, por ser siempre tan cariñosa conmigo, estar tan pendiente de mí y por su disponibilidad. A Idoia, que con su amistad, compañía y ayuda, ha hecho que estos años hayan sido muy gratos.

No me quiero olvidar de Manolo Fernández-Prada, por sus consejos con los problemas informáticos, Loli, Vivian, Carmen, Martín y Pablo que con su llegada han animado más el laboratorio.

También quiero dar las gracias al personal de Pesqueras: Isabel Fernández, Julián Blasco, Luis Lubián..., y en especial a Francisca Osta que ha sido maestra y amiga desde mis comienzos en el laboratorio, y a Pablo Vidal, que con él los muestreos sí que han estado pagados.

A Laurita, por tantos años de “pareja”, muchas gracias por tu apoyo, amistad y respeto. A Ana, Gloria, Javito, Manolo, Rafa, Sora, Maca, Susana, Oli, Cristina, Nacho...., por los buenos ratos en la cafetería y en Muñoz Arenillas, gracias a vosotros los días no han sido tan largos en la facultad.

A Javito, por su colaboración con el análisis de la granulometría, sus consejos y ayuda en los momentos finales de desesperación. A Juan Vidal, por su disponibilidad ante mis gritos de ayuda en la parte de importación. A David, por su disponibilidad ante mis lagunas de Acrobat.

A mi familia y amigas de Coria (Sunci, May, Inma, Eva, Pepa, M^a Carmen y Ana), que en la distancia me han estado animando, muchas gracias me he sentido muy arropada.

A Carmen, Celso, Celso, Carlos, Rocío, Margarita, Alicia, Güiso y Celsito, que con su cariño, cuidados y apoyo han hecho que todo sea más llevadero.

A Carlos por seguir estando ahí, sin su comprensión, ayuda, respeto y paciencia no habría sido lo mismo.

Y a tanta gente, que de algún modo u otro, me han ayudado en la realización de esta tesis: Aida Fernández, Fernando Brun, Juan José Vergara....

A todos mi más sincero agradecimiento.

A Carlos

ÍNDICE

	Página
1.INTRODUCCIÓN	1
2. MATERIAL Y MÉTODOS	9
2.1. Zonas de estudio	11
2.1.1. Sistemas costeros del Sur	11
2.1.2. Sistemas costeros del Cantábrico	20
2.2. Metodología de estudio	27
2.2.1. Medida de los flujos bentónicos <i>in situ</i>	27
2.2.2. Toma de muestras y tratamiento del sedimento	29
2.2.3. Toma de muestras en la columna de agua	30
2.3. Métodos analíticos	31
2.3.1. Muestras de agua y agua intersticial	31
2.3.2. Muestras de sedimento	35
3. CUANTIFICACIÓN DEL CARBONO INORGÁNICO EN AGUA DE MAR	39
3.1. Antecedentes	41
3.1.1. El sistema del carbono inorgánico en el agua de mar	41
3.2. Resultados y discusión	55
3.2.1. Medida y normalización del pH	55
3.2.2. Algoritmos propuestos para la determinación del CID	61
4. DIAGÉNESIS DE LA MATERIA ORGÁNICA EN SISTEMAS COSTEROS	67
4.1. Antecedentes	69
4.1.1. Procesos que intervienen en la mineralización de la materia orgánica	70
4.1.2. Factores que afectan a la mineralización de la materia orgánica	78

	Página
4.1.3. Degradación de la materia orgánica en zonas costeras	79
4.1.4. Modelos diagenéticos de la materia orgánica	82
4.2. Resultados y discusión	92
4.2.1. Características de los sedimentos superficiales de las zonas costeras	92
4.2.2. Gradientes verticales de carbono inorgánico en el agua intersticial	95
4.2.3. Grado de saturación del CaCO_3	104
4.2.4. Análisis estadístico de los gradientes verticales obtenidos en el agua intersticial	107
4.2.5. Flujos difusivos	112
5. FLUJOS BENTÓNICOS DE CARBONO INORGÁNICO Y OXÍGENO EN SISTEMAS COSTEROS	127
5.1. Antecedentes	129
5.1.1. Procedimientos indirectos para la medida de la regeneración bentónica de nutrientes y carbono inorgánico	130
5.1.2. Procedimientos para la medida directa de la regeneración bentónica de nutrientes y carbono inorgánico	132
5.2. Resultados y discusión	141
5.2.1. Especiación de los flujos bentónicos del CID	142
5.2.2. Flujos bentónicos de carbono inorgánico disuelto (F_{CID})	148
5.2.3. Flujos bentónicos de oxígeno disuelto (F_{OD})	158
5.2.4. Variación temporal de los flujos de carbono inorgánico disuelto y oxígeno	165
5.2.5. Estequiometría de los flujos de CID y OD	171

	Página
5.2.6. Análisis estadístico de los valores obtenidos para los flujos bentónicos de carbono inorgánico disuelto y oxígeno	174
6. DINÁMICA DEL CARBONO INORGÁNICO EN SISTEMAS COSTEROS	179
6.1. Ciclo del carbono en zonas costeras	181
6.2. Resultados y discusión	187
6.2.1. Ciclos circadianos	187
6.2.2. Comportamiento del carbono inorgánico en estuarios	199
6.2.3. Intercambio de carbono inorgánico con las mareas en sistemas costeros	209
6.2.4. Flujos de CO ₂ agua-atmósfera	228
6.2.5. Aproximaciones al ciclo biogeoquímico del carbono inorgánico en los sistemas costeros estudiados	242
7. CONCLUSIONES	255
8. BIBLIOGRAFÍA	261
9. ANEXO I	295
10. ANEXO II	345

ABREVIATURAS

A_T	Alcalinidad Total (mM)
CID	Carbono Inorgánico Disuelto (mM)
CO	Carbono orgánico (%)
CQR	Cociente entre los flujos bentónicos de CID y OD
D_{CO_2}	Coeficiente de difusión del CO_2 ($m^2 s^{-1}$)
D_{CO_3}	Coeficiente de difusión del CO_3^{2-} ($m^2 s^{-1}$)
D_{HCO_3}	Coeficiente de difusión del HCO_3^- ($m^2 s^{-1}$)
D_{CID}	Coeficiente de difusión del carbono inorgánico disuelto ($m^2 s^{-1}$)
F_{CID}	Flujo bentónico de CID (difusivo o <i>in situ</i>) ($mmol m^{-2} d^{-1}$)
F_{CO_2}	Flujo de CO_2 bentónico (difusivo o <i>in situ</i>) o atmosférico ($mmol m^{-2} d^{-1}$)
F_{CO_3}	Flujo bentónico de CO_3^{2-} (difusivo o <i>in situ</i>) ($mmol m^{-2} d^{-1}$)
F_{HCO_3}	Flujo bentónico de HCO_3^- (difusivo o <i>in situ</i>) ($mmol m^{-2} d^{-1}$)
F_{OD}	Flujo bentónico de oxígeno disuelto ($mmol m^{-2} d^{-1}$)
K_g	Coeficiente de transferencia de gases ($cm h^{-1}$)
K_0, α	Solubilidad del CO_2 ($mol L^{-1} atm^{-1}$)
K_1	Primera constante de disociación del ácido carbónico
K_2	Segunda constante de disociación del ácido carbónico
K^*	Producto de solubilidad del $CaCO_3$ ($mol^2 Kg^{-2}$)
OD	Oxígeno Disuelto (μM)
pH(NBS)	pH en la escala NBS ($mol L^{-1}$)
pH _T	pH en la escala de concentración total del ion hidrógeno ($mol Kg^{-1} sol$)
pm _H	pH en la escala de la concentración libre del ion hidrógeno ($mol Kg^{-1} agua$)
Sc	Número de Schmidt ($cm h^{-1}$)
V_{CID}	Velocidad de transferencia del CID ($mol \cdot s^{-1}$)
α_0	Fracción CO_2 / CID
α_1	Fracción HCO_3^- / CID
α_2	Fracción CO_3^{2-} / CID
Ω	Grado de saturación de $CaCO_3$
ϕ	Porosidad

PROGRAMAS DE INVESTIGACIÓN CITADOS

IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LOICZ	Land Ocean Interaction Coastal Zone
LOIS	Land Ocean Interaction Study
ELOISE	European Land-Ocean Interaction Studies
JGOFS	U.S. Joint Global Ocean Flux Study
OACES	Ocean Atmosphere Carbon Exchange Study

1. INTRODUCCIÓN

Los océanos, en su conjunto, regulan el clima del Planeta mediante un intercambio continuo con la atmósfera de calor y gases con efecto invernadero, que en la actualidad, sólo se conoce de una forma aproximada. Los cálculos más recientes estiman que la cantidad de carbono inorgánico contenida en los océanos es unas 50 veces mayor que la existente en la atmósfera, mientras que la superficie terrestre, incluyendo la biota y el carbono fósil, posee unas tres veces más carbono inorgánico que la atmósfera. Por esta razón, la concentración de CO₂ en la atmósfera se encuentra fuertemente controlada por el intercambio con estos depósitos activos. De hecho, la concentración de CO₂ en la atmósfera aumenta a una velocidad anual de $3 \cdot 10^{15}$ g C año⁻¹ (Keeling y Shertz, 1992), que corresponde solamente a la mitad de las emisiones producidas en la utilización de combustibles fósiles. Esta capacidad de los océanos, y de los ecosistemas terrestres, para asimilar parte de las emisiones de CO₂ a la atmósfera se encuentra fuertemente debatida en la bibliografía sobre el tema.

La modelización de los procesos de transferencia de carbono inorgánico entre compartimentos ambientales es fundamental para la comprensión del ciclo biogeoquímico del carbono inorgánico. En lo que afecta al océano, las interfases más amplias están constituidas por las superficies de separación atmósfera-agua y agua-sedimento. En la zona de convergencia de estas interfases, los sistemas costeros, el intercambio de carbono inorgánico entre compartimentos se intensifica. A la entrada de carbono desde los sistemas continentales, se añade una elevada productividad primaria y una intensa regeneración bentónica como consecuencia de los aportes de materia orgánica de diferentes orígenes. Por otra parte, la variabilidad intrínseca de los sistemas litorales requiere una amplia base de datos que permita establecer cuáles son los principales factores que configuran el ciclo en estas zonas y en qué forma afectan a los procesos de intercambio.

Del conocimiento que se tiene actualmente del ciclo del carbono se deduce que, el grado de incertidumbre es aún elevado para muchos de los procesos que lo conforman. Las emisiones de CO₂ desde sistemas terrestres están relacionadas con el uso de combustibles fósiles y otras actividades industriales, los cambios en la utilización del suelo y los incendios forestales. Por esta razón, el conocimiento del comportamiento de la

atmósfera y océano, como medios más homogéneos y estables, permitirá establecer, por diferencia, la contribución de los sistemas terrestres.

Los procesos de transferencia entre la atmósfera y el océano están relativamente bien caracterizados. El efecto de la temperatura, de la velocidad del viento y de otros procesos turbulentos en la superficie del mar sobre los flujos de CO_2 con la atmósfera ha sido el objeto de numerosos trabajos en los últimos años, y en muchos de ellos se proponen distintas posibilidades de modelización. No obstante, el grado de incertidumbre actual en la cuantificación de estos flujos puede alcanzar hasta un 50%, dependiendo de las condiciones ambientales y de las técnicas empleadas. Por otra parte, los flujos bentónicos de carbono inorgánico en los sistemas pelágicos experimentan una fuerte dependencia con la profundidad y la cuantía de los aportes de materia orgánica particulada. A partir de la información obtenida, los procesos de precipitación/disolución de carbonato cálcico empiezan a adquirir una mayor significación en el ciclo del carbono inorgánico en el océano.

En los sistemas litorales, la intensidad con que se producen estos procesos es mayor, y con ello la magnitud de los flujos de carbono que provocan. En lo que respecta a las interacciones con la atmósfera, los coeficientes verticales de difusión turbulenta en los sistemas litorales son un orden de magnitud mayores que en la superficie de los océanos, y el intervalo de variación de CO_2 en la columna de agua es más amplio. En este sentido, la presión parcial de CO_2 se encuentra fuertemente condicionada por la actividad metabólica del sistema, y los flujos con la atmósfera presentan una importante componente estacional e incluso circadiana. Los flujos bentónicos de carbono inorgánico son generalmente más altos que en zonas oceánicas, debido en gran medida a los elevados aportes de materia orgánica a estas zonas, así como a la mayor colonización microbiana y de la meio y macrofauna bentónicas.

Estas diferencias con respecto a los sistemas oceánicos hacen que las zonas costeras (< 200 m) se constituyan como una parte diferenciada dentro del ciclo biogeoquímico general del carbono inorgánico. En su conjunto, parecen actuar como sistemas emisores de CO_2 a la atmósfera y contribuyen al aumento de la alcalinidad en la columna de agua de los mares litorales.

Dentro de este contexto, se ha realizado un trabajo experimental que tiene por objeto contribuir al conocimiento de la dinámica del carbono inorgánico en algunos sistemas litorales de la península Ibérica, fundamentalmente en lo que se refiere al intercambio entre los distintos compartimentos ambientales.

En total se han estudiado 7 sistemas litorales que tienen, en su mayoría, un carácter estuárico. En el sur de la península Ibérica se han considerado el estuario del Odiel, la bahía de Cádiz y el estuario del Palmones, aunque también se incluyen algunos estudios correspondientes al estuario del Guadalquivir. En las costas cantábricas, se seleccionaron los estuarios del Oka, Asón y Saja-Besaya. Estos sistemas, en su conjunto, presentan una hidrodinámica muy distinta, están afectados en distinto grado por la actividad humana, y las características de sus sedimentos son también muy diferentes. De esta forma, la información obtenida podría permitir establecer unos intervalos de variación relativamente amplios para los distintos procesos estudiados, y por tanto, ser representativos de un conjunto de sistemas litorales mayor.

En la realización de esta Tesis Doctoral, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Optimizar el método potenciométrico de medida del pH y de carbono inorgánico en muestras de agua dentro de un amplio intervalo de salinidades. Este objetivo incluye la obtención de algoritmos de interconversión del pH entre las escalas más idóneas para la medida del pH según la naturaleza de las muestras, así como la verificación de la exactitud y precisión obtenidas.
2. Determinar los gradientes verticales del pH y de la concentración de carbono inorgánico, junto con otros parámetros complementarios (concentraciones de sulfato, sulfuro, calcio y cloruro en el agua intersticial, y granulometría, porosidad, análisis elemental y contenidos de carbono orgánico y sulfuros volátiles en el sedimento) a partir de testigos de sedimento. Esta información, además de permitir el cálculo de los flujos difusivos, se puede utilizar en la interpretación de la intensidad relativa de algunos procesos (sulfatorreducción, disolución/precipitación de CaCO_3 , ...) relacionados con la diagénesis de la materia orgánica en estas zonas.

3. Ampliar la base de datos disponible sobre los flujos bentónicos de carbono inorgánico y oxígeno en los sistemas litorales, y relacionarla con las principales condiciones ambientales y características del sedimento.
4. Caracterizar el intercambio con las mareas de carbono inorgánico en algunos de los sistemas estudiados, así como estimar los flujos de CO₂ con la atmósfera. La integración de esta información, junto con los flujos desde el sedimento, permite realizar diferentes aproximaciones a los ciclos del carbono inorgánico en estas zonas.
5. Utilizando la información obtenida en este trabajo, y la disponible en la bibliografía, proponer un ciclo del carbono inorgánico en la bahía de Cádiz. Asimismo, analizar la importancia de los flujos bentónicos y con la atmósfera en las zonas litorales sobre el ciclo global del carbono inorgánico.

La memoria que recoge el trabajo realizado se ha organizado en ocho capítulos temáticos, y en aquellos casos en que procede, se incluye una revisión actualizada del estado de conocimiento de las distintas cuestiones que abordan. En el capítulo 2º se describen los sistemas estudiados, la metodología seguida y los métodos del análisis que se han utilizado.

En el capítulo 3º, dedicado a la cuantificación del carbono inorgánico en agua de mar, tras una revisión de los procedimientos analíticos para la medida de sus ¹parámetros, se indican los adoptados en este trabajo y se presentan las aportaciones realizadas para la medida del pH y de la alcalinidad total.

El capítulo 4º trata de la diagénesis de la materia orgánica en los sistemas costeros. Se inicia considerando los procesos que intervienen y los factores que afectan a la mineralización de la materia orgánica, sobre todo en la zona litoral, y hace hincapié en los modelos diagenéticos disponibles para la descripción de los gradientes verticales de nutrientes y carbono inorgánico en el agua intersticial. En él se presentan los resultados obtenidos sobre la distribución del carbono inorgánico disuelto y de otras especies relacionadas con la mineralización de la materia orgánica en el agua intersticial de los distintos sistemas estudiados.

¹ Actualmente en Oceanografía se utiliza el término “parámetros del CO₂” para las distintas variables experimentales que permiten establecer la especiación del CID en disolución (DOE, 1994).

El capítulo siguiente trata de los flujos bentónicos de carbono inorgánico y oxígeno medidos *in situ* en los lugares muestreados. La discusión de los resultados obtenidos con cámaras bentónicas está precedida por una revisión y comparación de las distintas técnicas disponibles para la estimación de la transferencia de especies químicas a través de la interfase agua-sedimento.

A continuación, en el capítulo 6º, al que se le ha dado un título muy general: “Dinámica del carbono inorgánico en sistemas costeros”, se abordan temas diversos, tales como el tipo de comportamiento de las especies del carbono inorgánico en los estuarios y el papel que juegan las mareas en la exportación o importación de carbono inorgánico en el entorno marino. En algunos de los sistemas estudiados también se analizaron los ritmos circadianos de la concentración de oxígeno y carbono inorgánico disuelto en la columna de agua y los flujos de CO₂ que se han medido a través de la interfase agua-atmósfera. A partir de estos estudios se han establecido ciclos biogeoquímicos del carbono inorgánico para algunos de los sistemas costeros estudiados.

Las conclusiones de este estudio se han resumido en el capítulo 7º y en el 8º se ha incluido la bibliografía utilizada en todos los capítulos anteriores. Finalmente, se incluyen dos anexos en los que se presentan de manera gráfica los datos experimentales correspondientes a los testigos de sedimentos analizados y a las determinaciones realizadas en las incubaciones de las cámaras bentónicas.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. ZONAS DE ESTUDIO

2.1.1. Sistemas costeros del Sur

a) Estuario del Odiel

El río Odiel se encuentra situado en el arco sur-occidental de la península Ibérica. Se extiende, en su mayor parte, por la provincia de Huelva, y puede considerarse, junto al río Tinto, uno de sus elementos geográficos de mayor relevancia. Nace como consecuencia de un conjunto de torrentes y arroyos al noroeste de Aracena, cerca de la sierra de Charneca, tiene una cuenca de captación de 2069 Km², una longitud aproximada de 107 Km y registra un caudal promedio de 75 Hm³ al año. Desde la localidad de Gibraleón hasta su desembocadura, el Odiel forma una ría en la que el cauce se ensancha considerablemente y, aguas abajo de Huelva, se une a la ría del Tinto y forman un amplio estuario que se extiende en dirección sureste, a lo largo de unos 13 Km, hasta desembocar en el océano Atlántico.

En su nacimiento el río Odiel presenta bajos niveles de contaminación, aunque a su paso por la comarca del Andévalo recibe importantes vertidos mineros y, en consecuencia, sufre una considerable contaminación por metales. En la parte final de su cuenca las características de sus aguas se ven condicionadas, fundamentalmente, por el aporte de agua marina con las mareas y por los vertidos de un gran número de importantes industrias químicas instaladas en el polo industrial de Huelva.

Las marismas del Odiel constituyen el más importante conjunto de marismas estuáricas de la península Ibérica y uno de los más productivos de Europa. Es un sistema complejo con un medio físico muy dinámico y una notable riqueza biológica en la que destacan las poblaciones de aves migratorias que alberga. La importancia de este humedal ha dado lugar a que en 1983 fuera declarada Reserva de la Biosfera por el Comité MAB de la UNESCO, y un año más tarde, el Parlamento andaluz declaró Reserva Natural al Paraje

de las Marismas del Odiel en cuya catalogación se incluía la isla de En Medio y la marisma del Burro.

Las zonas de muestreo se seleccionaron con la finalidad de cubrir los distintos ambientes del final de la ría del Odiel y para ello se seleccionaron 4 estaciones (Fig. 1.1.): La estación HU1 está localizada en el muelle de la Rábida, en la orilla opuesta a la Punta del Sebo, muy próxima a la confluencia de los ríos Odiel y Tinto. La estación HU2, al igual que la estación HU3, se encuentra situada en la margen derecha del canal principal de la ría y está rodeada de marismas. Está en la Isla de Saltes, próxima a la desembocadura del río Odiel, frente al polígono industrial Nuevo Puerto. La estación HU3 está situada en el canal principal de la ría del Odiel, en la margen opuesta a la ciudad de Huelva y a su misma latitud. Su entorno lo constituye una amplia zona de marismas y salinas. Por último, la estación HU4 se fijó en un canal secundario de la ría, concretamente en las proximidades del muelle del club náutico del núcleo urbano de Punta Umbría.

b) Estuario del Guadalquivir

El estuario del Guadalquivir se encuentra ubicado al suroeste de la península Ibérica, en las provincias de Sevilla, Huelva y Cádiz, y posee una longitud total de 108 Km (Rodríguez, 1996). Atendiendo a la clasificación de estuarios de Beer (1983), se aproxima a un estuario verticalmente homogéneo o de mezcla completa, en el que los gradientes verticales de salinidad son pequeños o inexistentes.

El Guadalquivir presenta el tramo bajo de su valle invadido por marismas que constituyen amplias zonas planas, surcadas por el río y numerosos caños de forma relativamente sinuosa. Los depósitos que constituyen estas llanuras son sedimentos muy finos (arcillas y limos) y las zonas cuyas cotas son mayores están colonizadas por una abundante vegetación, que contribuye a la retención de sedimentos y, por tanto, al avance de las zonas emergidas.

El caudal del río Guadalquivir se caracteriza por ser bastante irregular, débil la mayor parte del año, pero extremadamente alto coincidiendo con la época de máximas precipitaciones (de septiembre a abril). De los ríos tributarios del tramo final del Guadalquivir, el Guadiamar, con el que se une a unos 24 Km de su desembocadura, es el

más importante. Presenta una dirección SSO-NNE, paralela a la del Guadalquivir para pasar, justo antes de entrar en la marisma, a una dirección NO-SE. La zona comprendida entre estos dos ríos (Aljarafe) presenta una arroyada dendrítica más o menos densa, condicionada por la litología y discurre por el llamado cinturón pirítico de la península Ibérica.

Los usos de la zona, son múltiples y variados, destacando sobre todo la actividad pesquera y marisquera, así como la acuicultura, el cultivo del arroz y su uso turístico. Todas estas actividades han generado un complejo entramado socio-económico cuyo mantenimiento está supeditado a la existencia de una buena calidad de las aguas de la zona. Este requerimiento de calidad es aún mayor en las zonas húmedas incluidas los Parques Nacional y Natural de Doñana, que reúnen una gran variedad de ecosistemas, albergan una fauna y una flora autóctona de un gran interés, y constituyen un lugar de paso obligado para una importante comunidad de aves migratorias que pueden superar en estas zonas los 600.000 ejemplares en determinadas épocas. Esto ha hecho que Doñana tenga los máximos niveles de protección que pueden darse a un paraje natural; así, la UNESCO la ha declarado “Reserva de la Biosfera” y “Patrimonio de la Humanidad”.

Todos estos usos del territorio hacen que el bajo Guadalquivir sea una zona sensible desde el punto de vista ambiental y socio-económico y que esté sujeto a una contaminación crónica de origen muy diverso. La zona sufrió además, como consecuencia del accidente minero de Aznalcóllar del 25 de abril de 1998, uno de los episodios de contaminación por metales pesados más agudos de los que se tienen referencia. Este accidente se produjo a consecuencia de la rotura de una balsa de contención de residuos de la flotación de piritas y originó el vertido de unos 5 millones de m³ de lodos y aguas ácidas de mina, con concentraciones muy elevadas de un gran número de metales pesados y un pH muy bajo, al río Guadiamar. Parte de este vertido accedió al estuario del Guadalquivir.

En esta zona se establecieron 8 estaciones de muestreo, que se situaron, de manera aproximadamente equidistante a lo largo de los 38 Km finales del estuario, abarcando el tramo comprendido entre la zona marina próxima a la desembocadura del Guadalquivir y la zona situada a unos 12 Km aguas arriba de la confluencia con el río Guadiamar. Adicionalmente, se muestrearon también 6 estaciones situadas en la canalización del río Guadiamar (brazo de La Torre), desde su confluencia con el Guadalquivir hasta las

proximidades de la zona de Entremuros, donde fueron retenidas las aguas ácidas de mina vertidas en el accidente de Aznalcóllar (Fig.2.1.).

Se realizaron un total de 8 muestreos (Tabla 2.1.), 6 de los cuales se centraron en el establecimiento del gradiente longitudinal del carbono inorgánico disuelto en el Guadiamar y en el tramo final del Guadalquivir. Adicionalmente, en algunos muestreos del Guadalquivir se estudió también el gradiente vertical del carbono inorgánico disuelto. Los dos últimos muestreos se realizaron en las estaciones GL2 y GL6 con la intención de establecer el intercambio de carbono inorgánico disuelto con las mareas en el tramo final del estuario. Con tal fin, las muestras se tomaron cada 30 minutos a tres profundidades distintas durante un semiciclo de marea.

Tabla 2.1. Fecha, objetivos de los muestreos y profundidades (m) a las que fueron tomadas las muestras en el estuario del río Guadalquivir.

Fecha	Objetivo	Profundidad (m)
20/05/98	Obtención de gradientes longitudinales	Superficie Medio Fondo
28/07/98	Obtención de gradientes longitudinales	Superficie Fondo
20/08/98	Obtención de gradientes longitudinales	Superficie
21/08/98	Obtención de gradientes longitudinales	Medio
22/09/98	Obtención de gradientes longitudinales	Superficie Fondo
16/12/98	Obtención de gradientes longitudinales	Superficie
26/01/99	Intercambio con las mareas (Estación GL2)	Superficie Medio Fondo
27/01/99	Intercambio con las mareas (Estación GL6)	Superficie Medio Fondo

En función de la complejidad del muestreo a realizar, se utilizaron diversas embarcaciones. Así, para el establecimiento de los gradientes longitudinales en la superficie se emplearon embarcaciones neumáticas rápidas, mientras que en aquellas campañas en las que se utilizaron correntímetros o se requirió el apoyo de buzos, fueron necesarios buques de mayor desplazamiento; concretamente se utilizaron el Tartessos II, del Servicio de embarcaciones de la UCA y el B/O Mytilus, que pertenece al Instituto de Investigaciones Marinas de Vigo (CSIC).

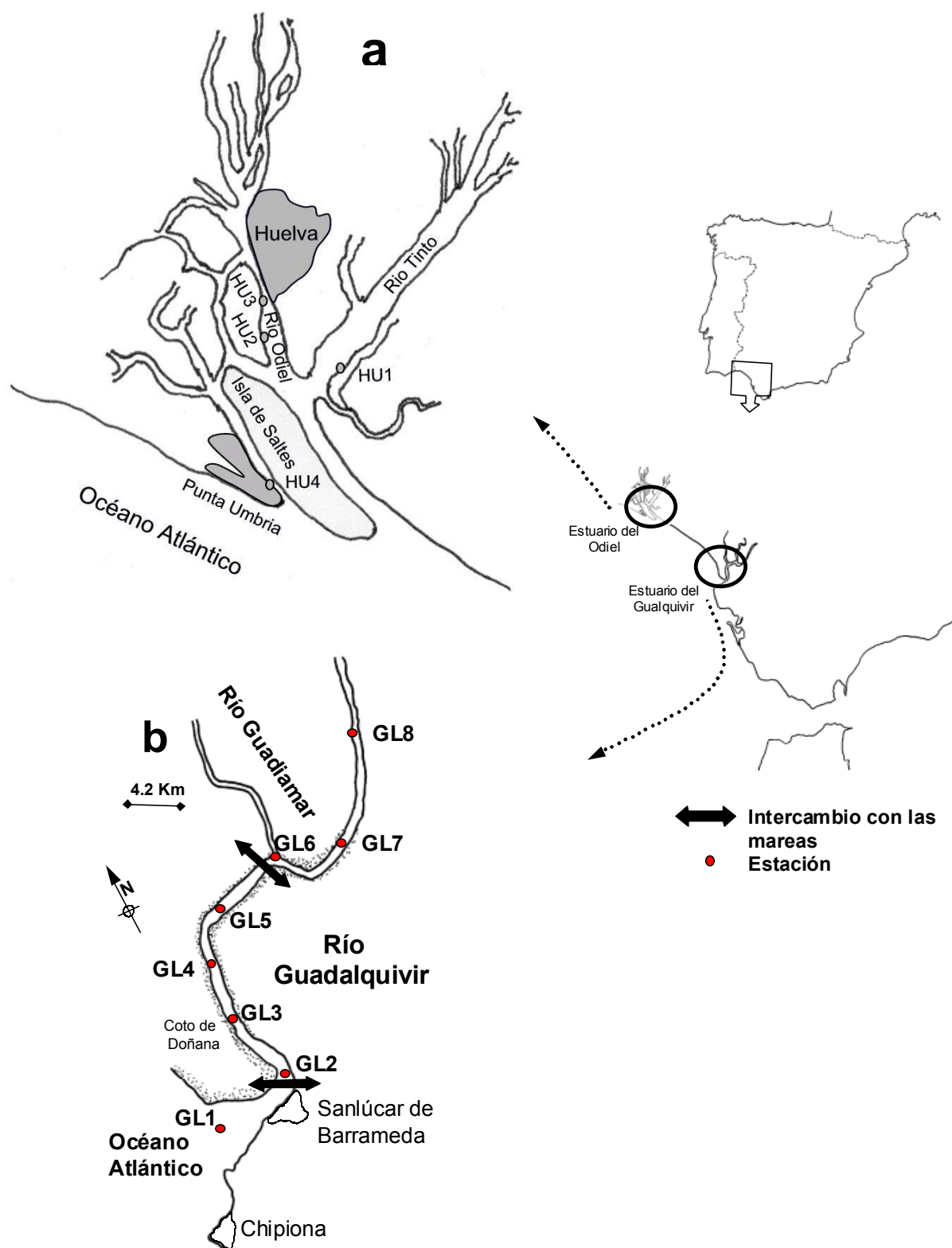


Figura 2.1. Mapas de los estuarios del Odiel (a) y del Guadalquivir (b) (SO de la península Ibérica), con indicación de las estaciones de muestreo seleccionadas y los principales núcleos urbanos.

c) Bahía de Cádiz

La bahía de Cádiz está situada en la parte central del litoral suratlántico de la península Ibérica. Ocupa una extensión aproximada de 30 Km² y su interés, al margen de su consideración como Parque Natural, radica en la utilización que se hace de los recursos biológicos de sus zonas intermareales a través de la piscicultura intensiva. La zona recibe directa o indirectamente, los vertidos residuales de una población cercana a 600.000 habitantes. Además, la bahía está sujeta a un intenso tráfico portuario y mantiene, desde hace décadas, una importante actividad industrial relacionada con la construcción naval y, más recientemente, con la construcción de componentes para la aviación y los automóviles.

En la bahía de Cádiz se distingue una zona externa y otra interna (Fig. 2.2.). La primera de ellas se extiende desde el estrecho de Puntales hasta la línea que une la población de Rota con la ciudad de Cádiz. Es una zona abierta en la que los espacios intermareales están poco desarrollados y sus fondos son de naturaleza arenosa, con abundancia de grava y cascajo. Dentro de la parte interior de la bahía se han estudiado dos subzonas: el saco interno de la bahía y la zona de marismas.

El saco interno de la bahía ocupa el espacio comprendido por el estrecho de Puntales, el istmo de Cádiz y las zonas de marismas que se extienden al sur y al este de la bahía. Su profundidad es pequeña, a excepción del canal que permite la navegación hasta la entrada norte del Caño de Sancti Petri (La Carraca). Tiene una extensión de 36.9 Km² de los que 17.9 Km² corresponden a la zona submareal. La profundidad media, considerando el canal entre La Carraca y el estrecho de Puntales, es de 3 m y el volumen medio de agua es de 109 Hm³.

La constitución de los fondos es variable, con predominio de fracciones de arena en el oeste y de arcillas en el este. La mayor parte de la zona submareal está cubierta por fanerógamas marinas (predominantemente *Zostera noltii*) y en la zona intermareal existe una importante colonización de *Spartina* sp., que van proliferando paulatinamente.

La hidrodinámica de la zona está regida por un régimen de marea semidiurno de intensidad apreciable. La unidad de altura en la base naval de La Carraca, es de 1.63 y el nivel medio de 1.92 m. Esto genera una intensa corriente de marea a lo largo de la zona

más profunda de la bahía interior, que llega a alcanzar 1.5 m s^{-1} en el estrecho de Puntales durante las mareas vivas.

La zona de marismas está situada al sur y al este de la bahía interior y se encuentra muy colmatada. En esta zona se construyeron en los últimos siglos más de 140 salinas, lo que ha hecho que la circulación de las mareas se haya limitado en la actualidad a los caños que constituían la primitiva red de drenaje de la marisma. La mayor parte de estos terrenos se encuentran comprendidos dentro de la región intermareal y están constituidos, principalmente, por limos y arcillas.

Toda esta zona de marisma intercambia agua con el exterior a través del caño de Sancti Petri, que es un brazo de mar que comunica la zona sur de la Bahía de Cádiz con el Océano Atlántico. Tiene una longitud de 18 Km y constituye la arteria principal de un complejo de sistemas de canales a través de los cuales se abastece de agua de mar por medio de compuertas a más de 90 instalaciones de acuicultura que ocupan en su conjunto una extensión superior a las 60 Km^2 . Esta zona está afectada por los vertidos de aguas residuales de las ciudades de San Fernando y Chiclana de la Frontera. Los primeros, que corresponden a una población próxima a los 100 000 habitantes, se realizan sin ningún tipo de depuración previa. El caño de Sancti Petri está expuesto a un fuerte régimen de corrientes de marea que se establecen desde sus dos bocas. Debido a la reducida profundidad de la bahía de Cádiz, se produce un retraso de la onda de marea de unos veinte minutos en la boca norte respecto a la boca sur (Sancti Petri).

En la figura 2.2. se muestra la localización de las estaciones de muestreo: Puerto Real (PR) y Gallineras (GA). En ambas se realizó un seguimiento estacional de los flujos bentónicos de carbono inorgánico.

La estación PR se estableció dentro del saco interno de la Bahía, en las proximidades del núcleo urbano de Puerto Real. Este lugar ha recibido tradicionalmente los vertidos residuales de la población hasta que, hace unos años, éstos se canalizaron hacia una depuradora. Su fondo, de naturaleza predominantemente arcillosa, está situado en el límite inferior de la zona intermareal, quedando ocasionalmente al descubierto en bajamares de coeficiente alto.

La estación GA se encuentra localizada en el caño de Sancti Petri, en las proximidades del pequeño puerto de Gallineras, aproximadamente a 6 Km de la entrada del caño por el océano Atlántico y está afectada por los vertidos residuales de las ciudades de San Fernando y Chiclana de la Frontera.

La estación ES se encuentra situada en un estero dedicado a la acuicultura extensiva. En este lugar se realizó un estudio en el que se midieron de manera conjunta los flujos bentónicos y la evolución espacio-temporal de las condiciones químico-físicas en la columna de agua durante un periodo en el que el estero no intercambiaba agua con el exterior.

En esta zona se ha medido también el intercambio de carbono inorgánico con las mareas en tres secciones en los dos extremos del caño de Sancti Petri (LC y SP) y en un lugar intermedio (GA).

d) Estuario del Palmones

El río Palmones con sólo 308.8 Km², es un ejemplo típico de río de cuenca pequeña y su curso recorre 45 Km desde su nacimiento en la sierra de Monte Coche (Los Barrios) hasta su desembocadura en la parte noroccidental de la bahía de Algeciras, donde forma un estuario de dimensiones reducidas, que se extiende sobre una importante llanura aluvial de escasa profundidad. Río arriba, predominan en sus fondos materiales dendríticos gruesos. Al disminuir la pendiente y, con ella la velocidad de la corriente, el río pierde potencia de arrastre por lo que los sedimentos predominantes son esencialmente fangos y arenas. Con ellos se formó la flecha que existe en la desembocadura, en cuya orientación contribuyó la corriente de deriva que circula en la bahía. A su vez, la flecha facilita el remansamiento de las corrientes y la acumulación de más materiales, originándose de este modo la marisma.

La construcción entre 1985 y 1986 del embalse de Charco Redondo en la parte alta del río, cambió drásticamente su hidrodinámica, al provocar una disminución del caudal y, con ello, un aumento de la sedimentación del material particulado al disminuir la energía de la corriente. Además del impacto que supuso la construcción del embalse de Charco Redondo, a lo largo del cauce del río tienen lugar vertidos de industrias de diversa índole,

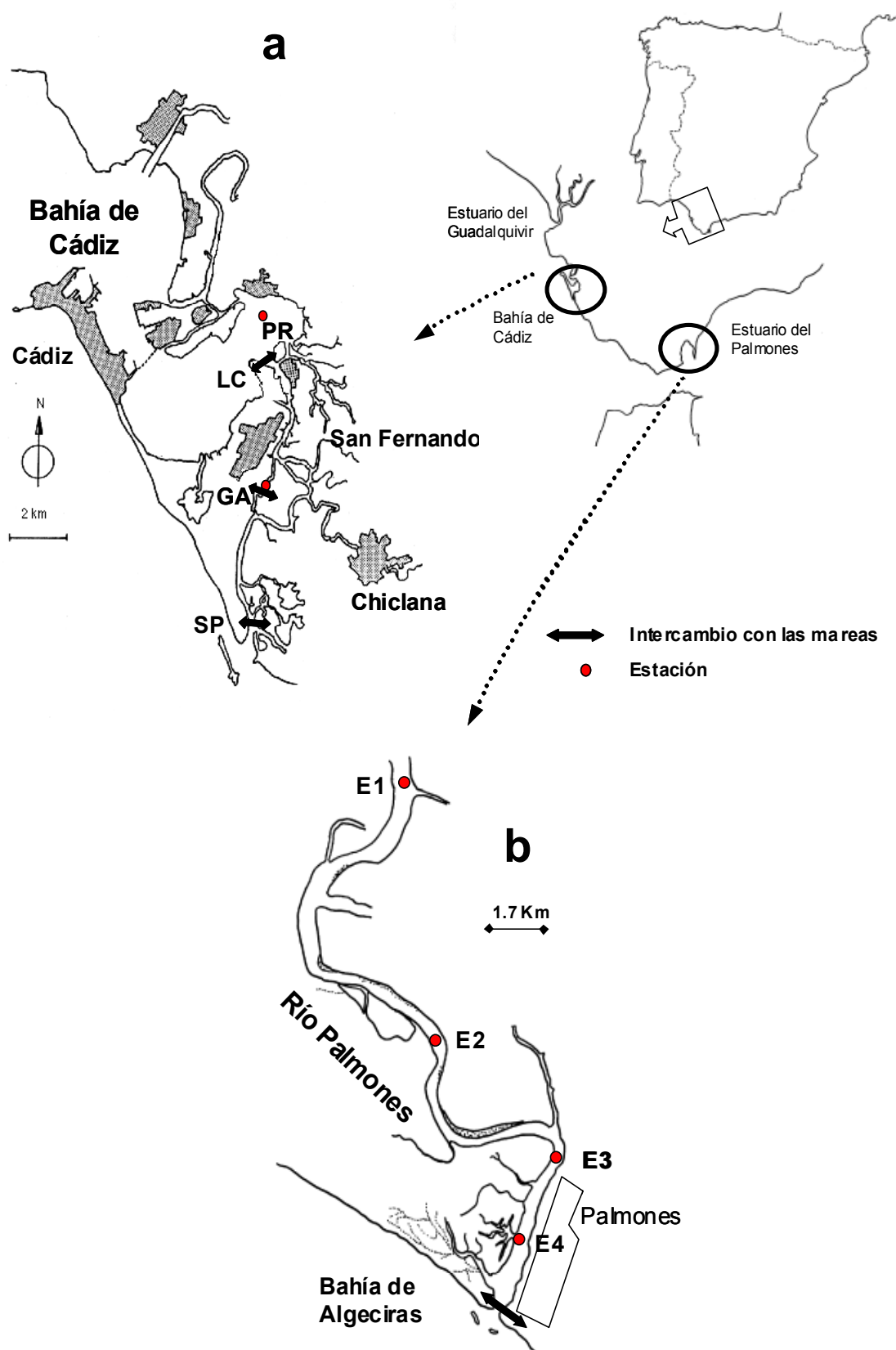


Figura 2.2. Mapas de la bahía de Cádiz y caño de Sancti Petri (a) y del estuario del Palmones (b) (SO de la península Ibérica), con indicación de las estaciones de muestreo seleccionadas y los principales núcleos urbanos.

produciéndose la acumulación de materia orgánica que provoca frecuentes situaciones de anoxia.

En este estuario se seleccionaron 4 estaciones (entre 2 y 5 m de profundidad) que se espaciaron a lo largo del gradiente longitudinal de salinidad. La primera de ellas (E1) se estableció inmediatamente después de un pequeño represamiento del río, situada a unos 6 Km de la desembocadura y la última (E4) en la parte final del estuario (Fig. 2.2).

2.1.2. Sistemas costeros del Cantábrico

a) Estuario del Oka

El río Oka se encuentra situado al noroeste del País Vasco, en la provincia de Vizcaya formando parte de la reserva de Urdaibai. Nace en las laderas del monte Oiz y a partir de Gernika constituye una ría, recorriendo 12 Km hasta su desembocadura donde forma un amplio estuario, en los que se encuentran extensos arenales.

La reserva de Urdaibai es un espacio natural protegido que fue nombrado reserva de la biosfera por la Unesco en 1984. Está situada, en torno a la ría de Gernika y se extiende sobre un territorio de unos 200 km² formado por la cuenca del río Oka, un valle en su franja litoral adyacente y dos cresteríos paralelos que lo enmarcan por ambos lados. El fondo del valle está ocupado por la ría y las marismas de Urdaibai, que conforman un paisaje marismeño de notables dimensiones y con una gran variedad de ambientes. En la zona cercana a la desembocadura, sometida al influjo de las mareas, dominan las masas de agua, que en la bajamar dejan al descubierto extensas superficies de arenas y sedimentos acarreados por el mar, quedando entonces la lámina de agua dividida en numerosos brazos y charcas que rodean los arenales. Hacia el interior predominan progresivamente los sedimentos limosos transportados por el río, apareciendo numerosas superficies e islotes planos cubiertos de vegetación. De todas las rías vascas, Urdaibai es la que presenta la mayor diversidad de formaciones marismeñas, que la convierten en un área excepcional para las aves migratorias. Entre las actividades de la reserva destaca la

restauración y recuperación de encinares, así como una gran actividad pesquera en la parte final del estuario del Oka.

A lo largo de la parte final del estuario, dentro de la ría, se han seleccionado 5 estaciones (Fig. 2.3.): La estación UR1 situada en el puerto de Mundaka. La UR2 se localizó en la zona intermareal de San Kristobal en la margen derecha de la ría, entre la playa de Laida y la isla de Chacharramendi. La estación UR3 se fijó en los Astilleros de Murueta, en la zona de Goierri, mientras que la UR4 se situó en el municipio de Gernika. Por último, la estación UR5 se ubicó a las afueras de Gernika, entre la ermita de Santa Luisa y la ermita de San Juan.

b) Estuario del Asón

El río Asón se encuentra situado en la zona oriental de Cantabria, tiene un gran interés debido a que en la zona estuárica hay un conjunto de marismas (Santoña, Victoria y Joyel) de 3.5 Km² de extensión que constituyen uno de los ecosistemas más importantes de la Península Ibérica. Este conjunto de estuario-marismas topográficamente está constituido por una serie de canales principales y otros subsidiarios que rodean espacio emergidos temporalmente llamados marjales de marisma.

En las marismas de Santoña hay cinco canales o rías principales, que de Sur a Norte en sentido antihorario, se denominan Limpias (desembocadura del río Asón), Rada, Ano o Escalante, Argoños y Boo. Todos estos canales aportan al estuario materia orgánica y sedimentos procedentes de la zona terrestre. Desde un punto de vista naturalista, el sistema estuario-marismas de Santoña representa la principal zona húmeda de la cornisa cantábrica, reconocida tanto a nivel nacional como comunitario con su declaración por parte del consejo de Europa como “zona húmeda de interés”. Su importancia radica en la variedad de biotopos de gran interés ecológico que tiene, como dunas, acantilados, bosques de ribera y praderas.

Esta zona de marismas constituye un importante centro de cría de alevines de numerosas especies piscícolas y es centro de descanso de aves migratorias que atraviesan la zona en sus traslados desde el norte de Europa hacia Africa o distintos lugares de la península Ibérica. Reúne una gran diversidad de seres vivos, siendo los grupos zoológicos más representativos moluscos (almeja fina, ostra, berberecho, navaja...), crustáceos (cangrejos

y camarones), peces (tanto sedentarios como migratorios, como el salmón y la anguila) y aves (destaca la espatula, que utiliza la marisma de Santoña como estación de paso exclusivo en su tránsito hacia Doñana y las marismas del Odiel). En cuanto a la vegetación, se han encontrado diferentes tipos de comunidades bien diferenciadas debido a la multitud de hábitats presentes. La diversidad de ambientes y tipos de formaciones vegetales se reúnen en cuatro grupos de vegetación: praderas marinas, espartinales, comunidades anuales de salicornias y comunidades halófitas arbustivas.

Este conjunto de estuario-marismas del río Asón presenta una gran diversidad biológica cuya fragilidad, escasez y poca capacidad de renovación exige medidas de máxima protección.

En esta zona se establecieron a lo largo del estuario 5 estaciones de muestreo (Fig. 2.3): La estación SA1 situada en la playa de Santoña, en las cercanías del embarcadero de la línea regular Santoña –Laredo; la estación SA2 localizada en zona de marismas, entre Escalante y Montehano; la estación SA3 que se encuentra rodeada de marismas y se fijó en el canal de Ano, bajo el puente de la ría de Escalante; la estación SA4, ubicada en la ría de Treto, en el muelle de astilleros de Colindres y, finalmente la estación SA5, se sitúa en el canal de Limpias, en la parte final del muelle.

c) Estuario del Saja-Besaya

El río Saja, al igual que el resto de los ríos de la vertiente Cantábrica, tiene una cuenca pequeña. En su curso recorre una comarca costera de relieve suave y forma en su desembocadura un amplio valle recubierto de materiales aluviales. En su primer tramo lleva una orientación Este-Oeste y, una vez incorporado el río Besaya en la ciudad de Torrelavega (de caudal y tamaño de cuenca similares), gira hacia el Norte para desembocar en el Cantábrico a través de la ría de San Martín de la Arena o de Suances. Ambos ríos se encuentran formando parte de la reserva nacional de Saja, situada en la parte occidental de la región cantábrica, que ocupa una extensión de 1800 Km².

Durante el último siglo la zona estuárica ha estado afectada por un importante desarrollo industrial que no llevó aparejado ningún tipo de consideración ambiental. Esto ha provocado que en la actualidad exista un alto grado de contaminación tanto de origen

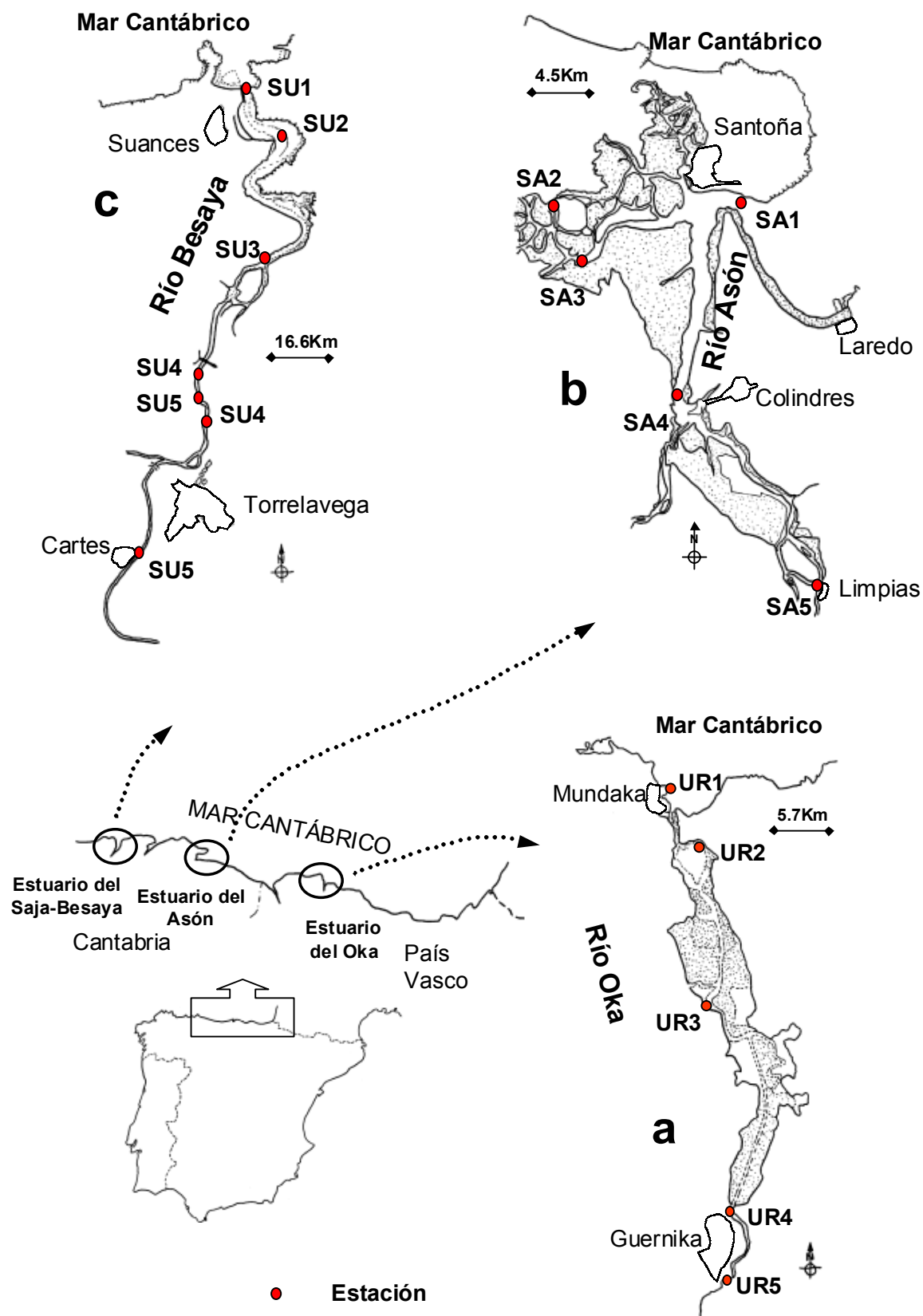


Figura 2.3. Mapas de los estuarios del Oka (a), Asón (b) y Saja-Besaya (c) (costa cantábrica), con indicación de las estaciones de muestreo seleccionadas y los principales núcleos urbanos.

industrial como urbano. A la altura de Torrelavega es donde recibe una carga de vertidos de tal envergadura que lo convierte en un río extremadamente contaminado. La contaminación provocada afecta tanto a la ría como a la plataforma costera adyacente.

Las actividades del polo químico de Torrelavega son principalmente mineras (REOCIN), papelera (SNIACE) y de obtención de carbonato sódico (SOLVAY). Estas industrias, han introducido entre otros contaminantes cantidades considerables de metales pesados al medio, convirtiendo a la ría de Suances en la de mayor contaminación por estos elementos del NO de España (Panadero et al., 1991). En la parte final del estuario, debido a los niveles de contaminación apenas existe fauna y la vegetación de ribera es prácticamente inexistente. En esta zona se seleccionaron 5 estaciones de muestreo: La estación SU1 situada en la bocana de la ría de San Martín de la Arena, concretamente en el puerto deportivo-pesquero de Suances. La SU2 se localizó en la zona de marismas del Arenal de la Ribera, en las cercanías de la cantera de Cuchía. La estación SU3 se ubicó en la zona de marismas de Miondo, entre el muelle de Solvay y la isla de San Martín. La estación SU4 se situó en el sistema fluvial del Saja-Besaya, a la altura del puente de los Italianos (Torrelavega) y la SU5 en río Besaya (tramo de las Hoces). La localización de estas estaciones de muestreo se indican en la figura 2.3.



En la tabla 2.2. se presentan las distintas zonas estudiadas, las fechas en las que fueron realizados los muestreos y los códigos asignados a cada uno de ellos.

Tabla 2.2. Estaciones de muestreo, fechas en las que fueron realizados y códigos empleados en cada una de las zonas estudiadas.

Zona	Estación	Fecha	Código
Estuario del Odiel			
	HU1	14/09/98	HU1
	HU2	11/06/96	HU20
		15/09/98	HU2
	HU3	10/06/96	HU30
		15/09/98	HU3
	HU4	16/09/98	HU4
Bahía de Cádiz			
	PR	4/12/97	PR1
		25/02/98	PR2
		12/11/98	PR3
	GA	24/07/96	GA0
		11/12/97	GA1
		5/03/98	GA2
		11/11/98	GA3
		2/03/2000	GA
	SP	14/07/99	SP
	LC	6/07/99	LC1
		13/07/99	LC2
Estuario del Palmones			
	PAE1	--	PA1E1
		22/07/97	PA2E1
		20/01/98	PA3E1
		21/07/98	PA4E1
		19-20/07/99	PA5E1
	PAE2	2/04/97	PA1E2
		21/07/97	PA2E2
		22/01/98	PA3E2
		22/07/98	PA4E2
		22/07/99	PA5E2

Tabla 2.2. (Continuación). Estaciones de muestreo, fechas en las que fueron realizados y códigos empleados en cada una de las zonas estudiadas.

Zona	Estación	Fecha	Código
Estuario del Palmones			
	PAE3	2/04/97	PA1E3
		23/07/97	PA2E3
		19/01/98	PA3E3
		22/07/98	PA4E3
		21/07/99	PA5E3
	PAE4	--	PA1E4
		24/07/97	PA2E4
		21/01/98	PA3E4
		22/07/98	PA4E4
		21/07/99	PA4E4
Estuario del Oka			
	UR1	15/06/98	UR1
	UR2	14/06/98	UR2
	UR3	13/06/98	UR3
	UR4	14/06/98	UR4
	UR5	16/06/98	UR5
Estuario del Asón			
	SA1	9/06/98	AS1
	SA2	9/06/98	AS2
	SA3	10/06/98	AS3
	SA4	10/06/98	AS4
	SA5	10/06/98	AS5
Estuario del Saja-Besaya			
	SU1	6/06/98	US1
	SU2	6/06/98	US2
	SU3	7/06/98	US3
	SU4	5/06/98	US4
	SU5	7/06/98	US5

2.2. METODOLOGÍA DE ESTUDIO

2.2.1. Medida de los flujos bentónicos *in situ*

La medida de los flujos a través de la interfase agua-sedimento se realizó con cámaras bentónicas siguiendo la metodología descrita por Forja (1991). Se construyeron en plexiglass opaco con forma de semielipsoides de revolución de sección circular. La sección fue en todos los casos de 0.385 m^2 y los volúmenes que comprendían oscilaron entre 59.1 y 89.8 L. La razón geométrica de la cámara (superficie/volumen) se eligió, de manera que la variación de la concentración de carbono inorgánico en su interior fuera suficientemente elevada en el plazo de tiempo prefijado para el muestreo (horas). La superficie de sedimento cubierta por las cámaras es bastante elevada, lo que asegura una buena representatividad de los valores de los flujos obtenidos al tener una escasa incidencia en ellos las microheterogeneidades que generalmente presentan los sedimentos de los sistemas costeros.

Las cámaras fueron fondeadas por medio de buzos y para facilitar su anclaje están provistas de una pestaña en su parte inferior, que asegura la fijación de la cámara en el fondo (Fig. 2.4.). Su tamaño osciló entre 3 y 10 cm, dependiendo de la dureza del sedimento.

La cámara posee en la parte superior una tapa desmontable de plexiglass que servía para alojar la bomba de recirculación, un sensor de oxígeno y una válvula para evacuar el aire durante la inmersión de la cámara y asegurar, posteriormente, su estanqueidad. Su forma se diseñó de manera que no pudieran quedar burbujas de aire atrapadas.

La bomba de recirculación tiene tres objetivos: i) evitar la estratificación del agua contenida en la cámara, consiguiéndose así, que las muestras obtenidas sean representativas de todo el volumen (Forja et al., 1990); ii) simular en la cámara las velocidades de corriente habituales en las proximidades del fondo; iii) conseguir que la circulación del agua sea suficiente en las proximidades de la membrana del sensor polarográfico de oxígeno para asegurar su correcto funcionamiento. La relación entre las secciones por las que se aspira el agua se eligió de manera que la velocidad de corriente en las proximidades de la membrana del sensor de oxígeno fuera similar a la

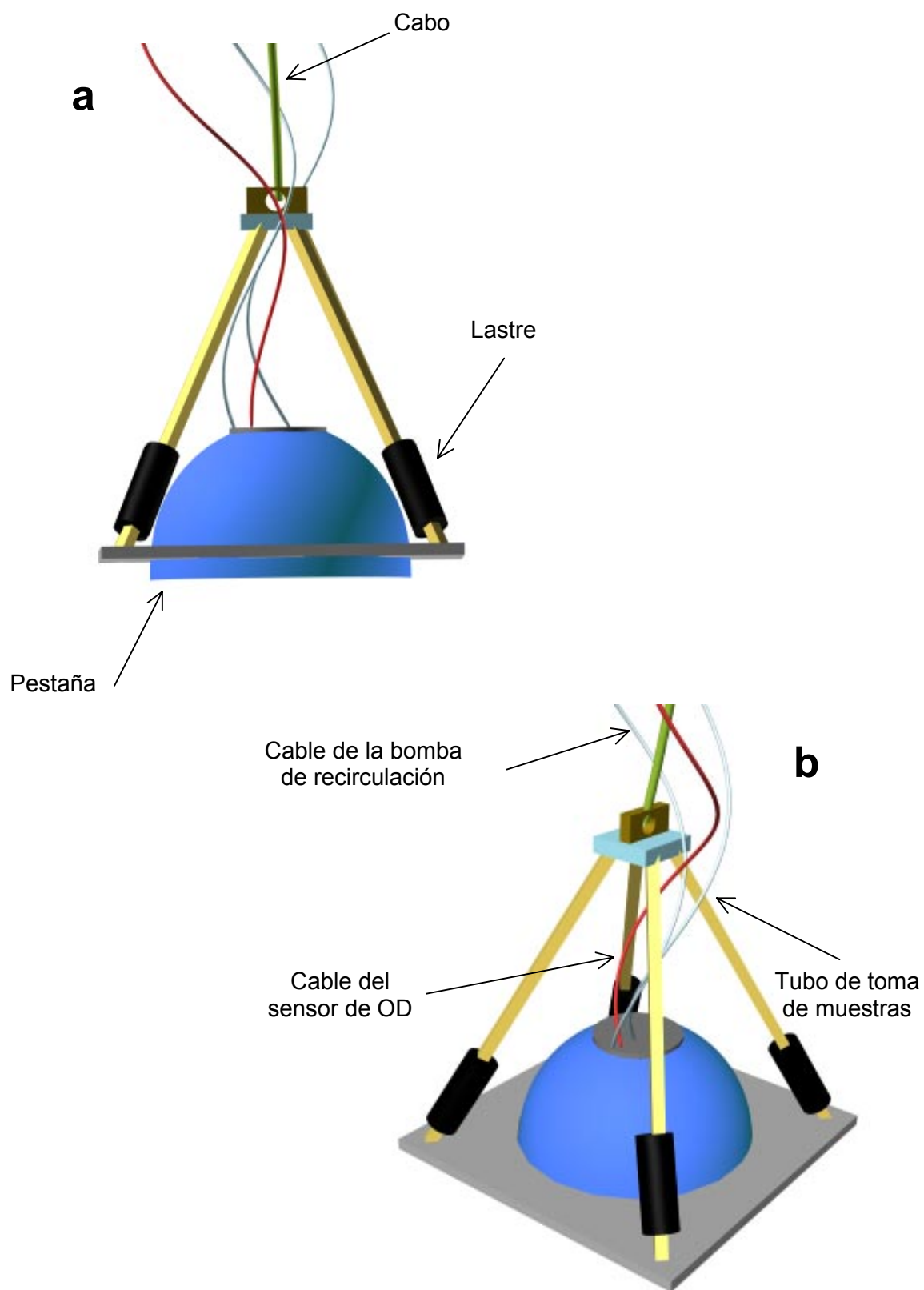


Figura 2.4. Perfil (a) y alzado (b) de la cámara bentónica.

recomendada por el fabricante. Su caudal se puede regular desde la superficie por medio de un potenciómetro, de manera que puedan cumplirse estos objetivos sin producir una resuspensión del sedimento mayor que la que provocan las corrientes naturales. El retorno del agua recirculada se realizó por medio de tres tubos de vidrio acodados dispuestos simétricamente a unos 5 cm del sedimento. En la parte superior de la bomba existe un divisor del flujo de recirculación al que se le conectó la conducción para la toma de muestra y una pequeña válvula para purgar el aire retenido en el sistema de agitación.

Las muestras fueron aspiradas desde la superficie mediante un dispositivo que no produce su desgasificación (Gómez-Parra et al, 1987), a intervalos regulares de unos 30 minutos. El tiempo total de fondeo de las cámaras varió entre 3 y 5 horas, en función de las variaciones de oxígeno encontradas en su interior, de forma que la concentración de oxígeno disuelto no disminuyera más de un 40% con respecto a su valor inicial. En algunos casos, y con objeto de cuantificar flujos bentónicos de sulfuro, los fondeos se prolongaron hasta 20 horas.

2.2.2. Toma de muestras y tratamiento del sedimento

Los testigos de sedimento fueron cogidos con buzos por medio de tubos de metacrilato o PVC de 60 mm de diámetro interno. Previamente fueron cortados longitudinalmente para facilitar la manipulación de las muestras, y con anterioridad a su empleo ambas mitades se unían firmemente con cinta adhesiva plástica. Los testigos se transportaron verticalmente y, en la misma posición, se congelaron a -20°C en un plazo no superior a 4-5 horas desde que fueron tomadas. No se consideraron aquellos testigos en los que, antes de descongelarse para ser procesados, se apreció una alteración de su superficie.

Para la obtención de las muestras de agua intersticial los testigos se cortaron en intervalos de 1 cm. Una vez descongeladas estas secciones, se centrifugaron a 15000 g durante 30 minutos a una temperatura de 4°C (SIGMA 3K 30). Este proceso permite extraer el 70-80 % del agua total contenida en las muestras dependiendo de la granulometría. La manipulación de los testigos en el laboratorio se realizó en atmósfera inerte.

El sedimento resultante de la centrifugación y posterior decantación del agua intersticial se secó a 80°C hasta peso constante. Posteriormente se molturó con un molino de bolas de

óxido de zirconio (FRITSCH) durante 15 minutos. A continuación se tamizó a través de un tamiz de 63 μm y la fracción que pasó fue la que posteriormente se utilizó para la medida del carbono orgánico y el análisis elemental.

Una parte de las secciones de sedimento se reservó congelado para el análisis de sulfuros totales.

2.2.3. Toma de muestras en la columna de agua

Para la obtención de muestras a distintas profundidades a lo largo del gradiente de salinidad de los estuarios estudiados y en los estudios de transporte con las mareas se han empleado botellas tipo Ruttner. En la figura 2.5 se muestra el sistema utilizado para el estudio de los ritmos circadianos del carbono inorgánico en dos ecosistemas litorales someros (ES y la estación E1 del estuario del Palmones). En estos casos las muestras se tomaron a seis profundidades equidistantes entre la superficie y el fondo cada dos horas durante un día completo. Para el muestreo se ha empleado el mismo dispositivo usado para tomar las muestras de las cámaras bentónicas.

En los estudios de transporte con las mareas en el estuario del Palmones se empleó un dispositivo muy parecido al de la figura 2.5 con sólo dos profundidades y la aspiración de las muestras a presión controlada se realizó por medio de una bomba de vacío (Millipore, LR, 37697).

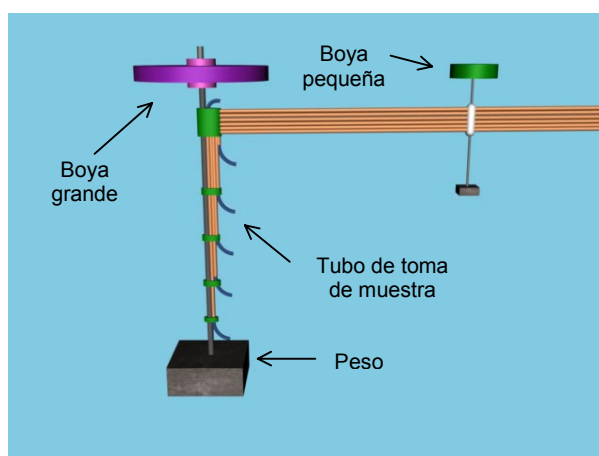


Figura 5.2. Sistema empleado para la toma de muestra en la columna de agua.

2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

2.3.1. Muestras de agua y agua intersticial

Salinidad

La salinidad se midió con un salinómetro de inducción (BECKMAN, mod. RS-10) con control automático de temperatura, previamente calibrado con agua de mar estándar (IAPSO, bath P93). Mediante el empleo de este equipo se obtiene la conductividad relativa de las muestras, que permite calcular la salinidad con una precisión de ± 0.001 .

Oxígeno disuelto.

El oxígeno disuelto de las muestras de agua se determinó mediante una adaptación del método iodométrico tradicional de Winkler (Strickland y Parsons, 1972). Este procedimiento, posee una precisión de $\pm 0.003 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y un límite de detección de $0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La fijación del oxígeno disuelto contenido en las muestras se realizó inmediatamente después de su obtención.

Para la demanda bentónica de oxígeno, también se utilizaron electrodos polarográficos de oxígeno, instalados en las cámaras bentónicas. Se emplearon dos tipos de oxímetros, uno de la marca Yellow Spring Instruments (Mod. 57), conectado a un electrodo Mod. 5739, provisto de una sonda de temperatura y capaz de realizar correcciones por salinidad. Se han utilizado membranas de alta sensibilidad (YSI, Mod. 5776) que fueron cambiadas antes de cada muestreo. El otro oxímetro estaba compuesto por un sensor de oxígeno Cellox 325 y un microprocesador Oxi 323, ambos de WTW. Este oxímetro también realiza medidas continuas de temperatura y corrección por salinidad. Se han registrado los valores de oxígeno disuelto a intervalos regulares de 5-10 minutos, lo que permite disponer de un número de datos adecuados para el tratamiento numérico utilizado en el cálculo de los flujos de oxígeno disuelto. En la figura 2.6 se comprueba la buena correlación entre la señal de los oxímetros empleados y el oxígeno disuelto obtenido a partir del método Winkler, con coeficientes de correlación superior a 0.981 en todos los casos.

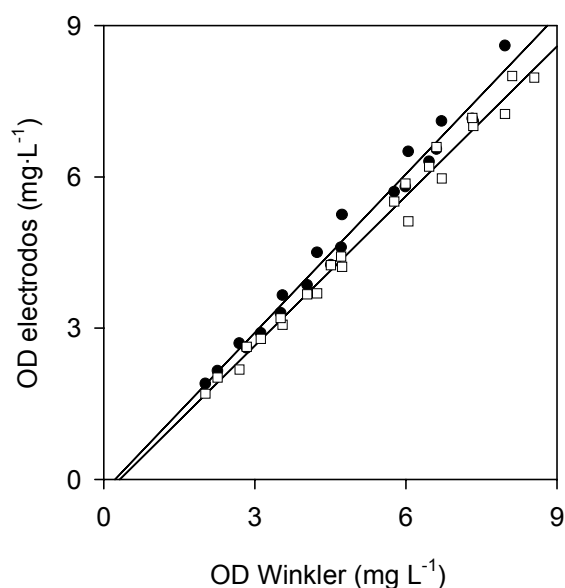


Figura 2.6. Relación entre los valores de la concentración de oxígeno disuelto obtenidos a partir de los oxímetros utilizados y por el método Winkler. Los círculos (●) corresponden a las medidas realizadas con el electrodo de la marca Yellow Spring y los cuadrados (□) a las realizadas con el de la casa WTW. (Los datos mostrados fueron obtenidos en el laboratorio).

Sulfato

La concentración de sulfato en el agua intersticial se ha medido empleando una adaptación a escala semimicro (2 mL de muestra) del método gravimétrico convencional (Forja, 1991). Con objeto de evitar que precipiten sulfuros metálicos, se añade a la muestra 2 mL de AEDT 0.04 M en medio ácido, y 10 mL de HCl 0.25 N. Posteriormente se calienta a 60 °C durante 30 minutos. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se adiciona 1 mL de BaCl₂ al 10%. Se filtra a vacío el precipitado de BaSO₄ a través de un filtro de microfibra de vidrio (Millipore, AP1502200), lavando cuidadosamente el erlenmeyer empleado con agua destilada ligeramente acidificada, para evitar la redisolución del precipitado. Se calcina la muestra a 450 °C durante 60 minutos y se pesa. Aunque esta temperatura es la recomendada por el fabricante para la determinación de sólidos volátiles, se ha detectado una pérdida de peso en el filtro de 1.6 ± 0.6 mg, que se produce en los primeros 15 minutos de la calcinación. A partir de este momento, el filtro puede considerarse estable térmicamente. En cada serie de medidas se han incluido filtros en blanco con objeto de evaluar ésta pérdida de peso.

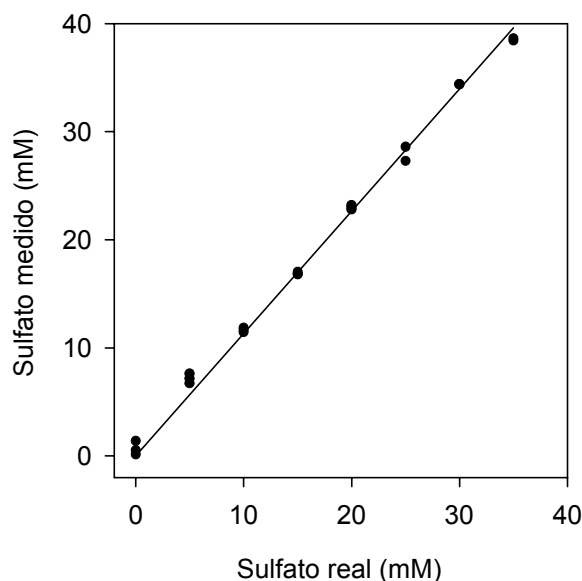


Figura 2.7. Representación de los valores de sulfato medidos frente a los valores reales en distintas muestras sintéticas.

Se ha determinado la exactitud de esta adaptación del método gravimétrico clásico, usando soluciones patrones en agua de mar artificial con una salinidad de 36. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.7. Los valores teóricos frente a los medidos por éste método se ajustan a una línea recta ($r=0.998$) que posee una pendiente de 1.088 y una ordenada en el origen de 0.735. Este procedimiento, aunque es una simplificación del método gravimétrico clásico, da resultados aceptables para medidas rutinarias.

Sulfuro

La concentración de sulfuro disuelto se determinó por medio de una valoración potenciométrica con AgNO_3 0.1 M, empleándose un valorador automático (Metrohm, 670), provisto de un dosificador automático (Metrohm, Dosimat 665). Las medidas de los potenciales fueron realizadas con un electrodo específico de sulfuro (Radiometer, F1212S) y un electrodo de referencia con doble puente salino (Metrohm, 6.0726.100).

La respuesta del electrodo está condicionada al pH al que se encuentra el medio. Por este motivo a cada muestra de 2 mL se le añadieron 20 mL de una solución tampón compuesta por: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2 M), NaOH 0.1 M y NaNO_3 (0.45 M). En la figura 2.8. se muestra

una curva típica de valoración de una muestra de agua de mar conteniendo sulfuro con una concentración de 0.2 mM.

Todos los reactivos y la solución de valoración fueron desgasificados previamente a su utilización para evitar la oxidación del sulfuro. Las valoraciones se realizaron en atmósfera inerte (N_2).

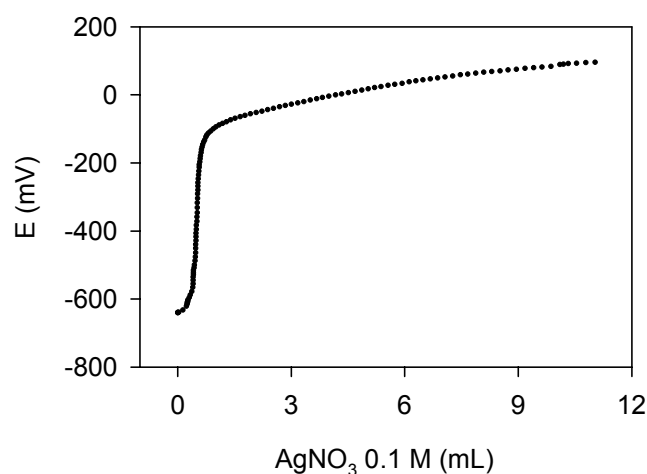


Figura 2.8. Curva típica de valoración potenciométrica de sulfuro disuelto en 2 mL de agua de mar.

Cloruro

El análisis de cloruro se realizó por medio de una valoración potenciométrica de las muestras con $AgNO_3$ 0.1 M usando un valorador automático (Metrohm 670 titroprocessor), provisto de un dosificador automático (Metrohm, Dosimat 665). Se empleó un electrodo combinado de potencial redox (Metrohm, ref. 6.0412.100), sensible a la concentración de Ag^+ en el medio.

Calcio

La concentración de Ca^{2+} se midió por medio de una valoración potenciométrica utilizando un electrodo selectivo de calcio (Metrohm, 6.1241.050) y un electrodo de referencia con doble puente salino (Metrohm, 6.0726.100). Se utilizó como agente valorante ácido

etilenglicol-bis-(2-aminoetileter)-N,N,N',N' tetracético (EGTA) 0.005 M, que reduce sensiblemente la interferencia de otros iones alcalinotérreos, especialmente magnesio y estroncio. A las muestras se le añadió 10 mL de bórax 0.1 M para tamponarlas a un pH próximo a 9. El equipo empleado para la valoración utilizada fue el indicado con anterioridad.

2.3.2. Muestras de sedimento

Análisis elemental

El contenido en C, H y N en muestras de sedimento se ha medido con un analizador elemental (Carlo Erba, Mod. 1106). Las determinaciones se han realizado por duplicado sobre las muestras previamente secadas, molturadas y tamizadas. El peso de muestra necesario para una determinación porcentual de su contenido en C, H y N está comprendido entre 7-10 mg con el equipo empleado. Las muestras se pesaron con una precisión de $\pm 0.1 \mu\text{g}$ en cápsulas de estaño utilizando una ultrabalanza (Mettler UM3). Para la calibración del aparato se utilizó acetanilida como patrón.

Carbono orgánico.

El carbono orgánico contenido en las muestras de sedimento, previamente secadas, molturadas y tamizadas, se ha determinado según la técnica descrita por Gaudette et al. (1974). El método consiste en la oxidación de la materia orgánica presente en la muestra en un medio fuertemente ácido. Esta reacción se ve favorecida por el calor liberado al adicionar ácido sulfúrico. Transcurridos 30 minutos de digestión, se valora el exceso de dicromato añadido con una solución de sulfato ferroso amónico, previamente valorada. Este método ha sido utilizado aplicando una modificación similar a la propuesta por El Rayis (1985).

Porosidad

La porosidad en los sedimentos se ha calculado a partir de la pérdida de peso de una cierta cantidad de sedimento después de secarlo 80 °C hasta peso constante.

Análisis granulométrico

Las muestras de sedimento superficial para la determinación de la granulometría se recogieron utilizando una draga Van Veen con una superficie efectiva de muestreo de 0.024 m^2 . La penetración máxima de la draga se estimó en 10 cm y se descartaron todas aquellas muestras que no alcanzaron un mínimo de $2/3$ del volumen de la draga. Una vez trasladadas al laboratorio, se congelaron a $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su análisis.

Para la realización del análisis granulométrico se pesaron aproximadamente 100 g de sedimento seco de cada muestra en vasos de precipitado de 200 mL, a los cuales se les añadió agua y una solución alcalina de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de metafosfato sódico que actúa como dispersante. Los vasos de precipitado se dispusieron en agitadores magnéticos y la suspensión se mantuvo en agitación durante 48 horas. Disgregadas las muestras, se pasaron en húmedo a través de un tamiz de $63 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, con el objeto de separar las fracciones fina y gruesa.

La fracción gruesa, que quedó retenida en el tamiz, se secó en una estufa a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta alcanzar un peso constante. Posteriormente se dispuso en una batería de tamices de diámetros: 4, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.125 y 0.063 mm , provista de agitación mecánica. Para el análisis de la distribución de tamaños de la parte fina se utilizó un analizador de partículas láser (FRITSCH, mod. Analysette 22). El equipo utilizado permite la determinación de un intervalo de tamaño de partícula que oscila entre 0.1 y $1000 \text{ }\mu\text{m}$.

En este caso se seleccionó un intervalo de trabajo donde el límite inferior se fijó en $0.44 \text{ }\mu\text{m}$ y el superior en $63.31 \text{ }\mu\text{m}$.

Para cada muestra se calcularon los siguientes parámetros granulométricos:

- Abundancia relativa de las distintas fracciones, expresada como el porcentaje en peso del sedimento seco.
- Tamaño medio de grano (η)
- Superficie específica (σ). Su cálculo se realiza a partir de la distribución de tamaños, y considerando que las partículas poseen forma esférica. Aunque los valores obtenidos de esta manera son sensiblemente menores a la superficie real del sedimento, este parámetro permite comparar la capacidad de adsorción de sedimentos que poseen una constitución similar.

Sulfuros totales

Para obtener la concentración de sulfuros totales se tomó entre 1 y 5 g de sedimento congelado, a los que se le adicionaron 200 mL de agua MilliQ y 25 mL de HCl concentrado. Estas operaciones se realizaron en un matraz de fondo esférico, provisto de una entrada y una salida. Por la primera de ellas, se introduce una corriente continua de N_2 que evita la oxidación de los sulfuros y actúa como un gas portador. Por la salida, el sulfhídrico formado es arrastrado por el N_2 hasta la celda de valoración.

Al acidificar la muestra se consigue que todas las especies de azufre presentes en el agua intersticial y en el sedimento pasen a la forma de ácido sulfhídrico, que es poco soluble y fácil de separar de la muestra por arrastre mediante una corriente de N_2 . Posteriormente, esta corriente de gas se introduce en la celda de valoración que contiene 50 mL de una solución tampón de pH ~ 9.5 ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 0.2 M, NaOH 0.1 M y $NaNO_3$ 0.45 M) a 10 °C. De esta forma el H_2S formado se disuelve inicialmente a baja temperatura y queda retenido en la disolución como sulfuro. Después de 10 minutos de estabilización, se realiza una valoración potenciométrica con $AgNO_3$ 10 mM (Metrohm, 670). Las medidas de los potenciales se realizaron con un electrodo específico de sulfuro (Radiometer, F1212S) y un electrodo de referencia con doble puente salino (Metrohm, 6.0726.100).

Para la obtención del tiempo de estabilización se hicieron diversas pruebas, comprobándose que a los 10 minutos ya se alcanzaba un potencial estable (Fig. 2.9.). Para determinar la precisión de la metodología empleada, se analizó un mismo sedimento 5 veces tomándose un peso en torno a 2 g. Se obtuvo un valor medio de $1.125 \pm 0.065 \mu\text{mol g}^{-1}$, lo que supone una precisión del 5.8%.

En la figura 2.10. se muestra, a modo de ejemplo, una curva de valoración potenciométrica de una muestra de 2.840 g de sedimento.

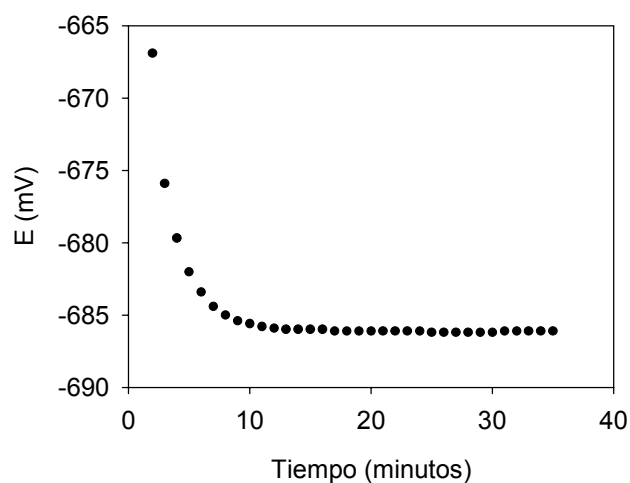


Figura 2.9. Evolución del potencial inicial de la muestra con el tiempo. Se comprueba como a los 10 minutos ya se ha alcanzado un potencial de estable.

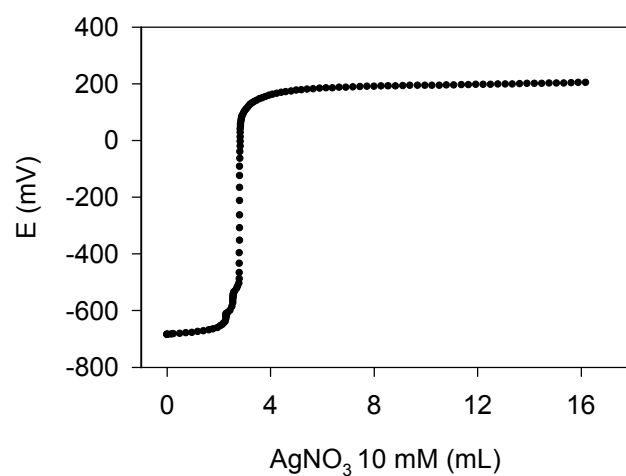


Figura 2.10. Curva de valoración potenciométrica de sulfuros totales en una muestra de 2.84 g de sedimento.

3. CUANTIFICACIÓN DEL CARBONO INORGÁNICO EN EL AGUA DE MAR

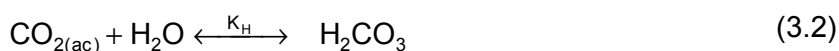
3.1. ANTECEDENTES

3.1.1. El sistema del carbono inorgánico en el agua de mar

La concentración del CO_2 es mayor en el agua oceánica que en la atmósfera, y no sólo está disuelto en el mar como otros gases atmosféricos (ej. O_2 , N_2 y Ar), sino que reacciona con el agua dando lugar a cuatro especies distintas: $\text{CO}_{2(\text{ac})}$, H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} . De todas ellas, los iones bicarbonato y carbonato son los más abundantes, constituyendo el 99% del carbono inorgánico presente en los océanos (Wanninkhof y Feely, 1998). Estos iones a su vez, forman pares iónicos relativamente estables con Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . Destaca en su reactividad la reacción de formación de carbonato cálcico, que ocasionalmente puede provocar la precipitación de calcita o aragonito, así como la formación de CaCO_3 biogénico, que es la principal forma de retirada de carbono inorgánico de las aguas superficiales.

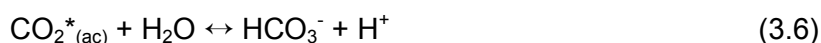
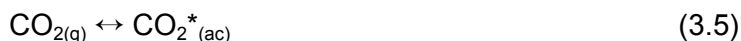
El estudio termodinámico del sistema del carbono inorgánico en el agua de mar permite establecer la distribución de especies en el equilibrio y predecir sus cambios en función de la temperatura, presión y composición química de la disolución.

Las reacciones en las que interviene el dióxido de carbono en el agua de mar, se pueden representar por el siguiente conjunto de equilibrios:



La constante de hidratación (K_H) del dióxido de carbono tiene un valor relativamente bajo, en torno a $2 \cdot 10^{-3}$, y por lo tanto, sólo un 0.2% del dióxido de carbono disuelto se

encuentra como ácido carbónico a la salinidad y pH del agua de mar. Generalmente, se suele considerar la suma de las concentraciones de $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ y H_2CO_3 , como una única especie hipotética, $\text{CO}_2^*_{(\text{ac})}$. Según esto, las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3) pueden expresarse como:



Las constantes de equilibrio de estas reacciones son las siguientes:

$$K_0 = [\text{CO}_2^*_{(\text{ac})}] / p\text{CO}_2 \quad (3.7)$$

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{CO}_2^*] \quad (3.8)$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] \quad (3.9)$$

donde K_0 es la solubilidad del CO_2 y K_1 y K_2 la primera y segunda constante de disociación del carbónico, respectivamente. Estas tres constantes dependen de la salinidad, la temperatura y la presión. La dependencia con la presión es importante para conocer cómo varía la especiación del carbono inorgánico con la profundidad. Así, a profundidades de 5000 m, K_1 aumenta un 66 % y K_2 un 41% con respecto a los valores que presentan en las aguas superficiales (Fig. 3.1.). El mayor incremento de la primera constante de disociación se debe a que la presión tiene más influencia sobre las especies no iónicas como el dióxido de carbono. No obstante, las aguas superficiales son las que tienen un mayor interés para caracterizar el intercambio de CO_2 con la atmósfera, por lo que no es habitual considerar los cambios de presión en el estudio del carbono inorgánico en el agua de mar.

Existen diferentes ecuaciones empíricas para expresar la dependencia de estas constantes con la temperatura y la salinidad; entre todas ellas la de Weiss (1974) es la más utilizada:

$$\begin{aligned} \ln K_0 = & -60.241 + 93.452 (100/T) + 23.359 \ln (T/100) + \\ & + S [0.0235 - 0.0237(T/100) + 0.00470 (T/100)^2] \end{aligned} \quad (3.10)$$

donde K_0 está expresado en moles $\text{Kg}^{-1} \text{atm}^{-1}$, T es la temperatura absoluta y S la salinidad.

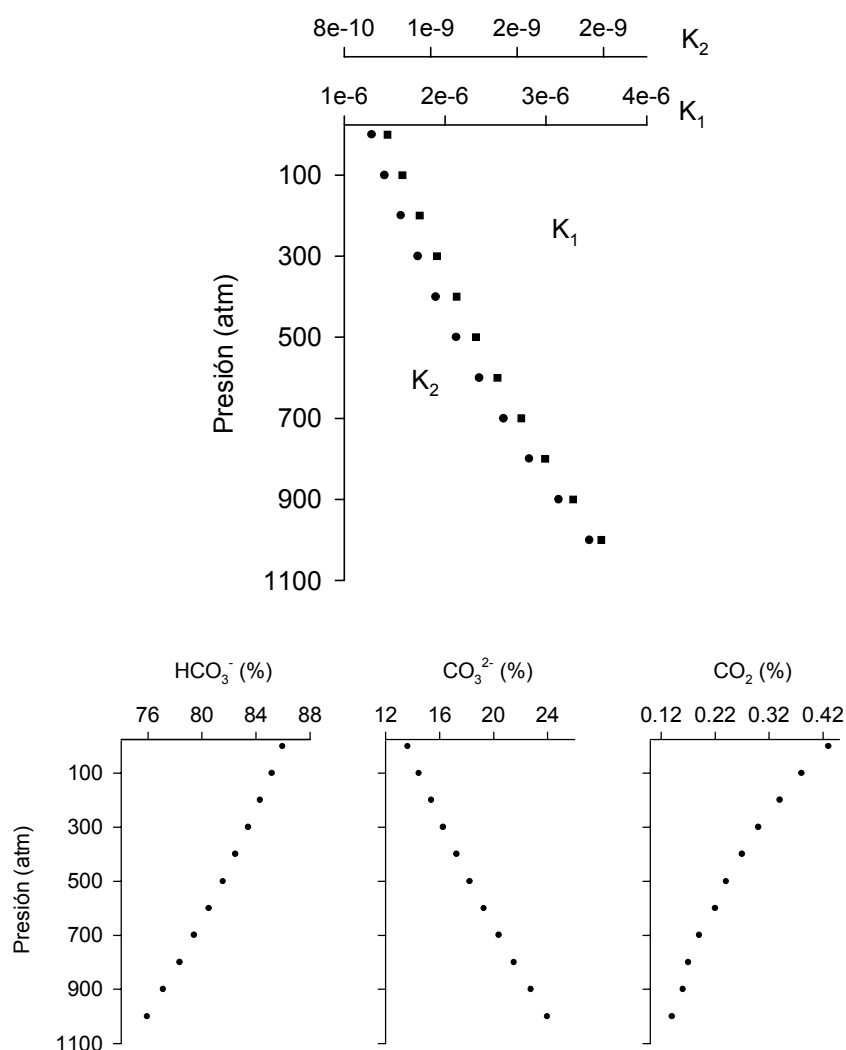


Figura 3.1. Variación de las constantes de disociación (K_1 y K_2) y de la especiación del carbono inorgánico con la presión considerando la temperatura (20 °C), salinidad (36), pH (8.2) y A_T (2.3 mM) constantes.

Disponer de valores exactos de las constantes de disociación del ácido carbónico en el agua de mar tiene un gran interés, ya que son necesarias para calcular la especiación del sistema del carbónico a partir de las medidas experimentales. Existen distintas expresiones de estas constantes (Tabla 3.1.) y su elección es muy importante, ya que repercuten de manera importante en los valores calculados de la concentración de HCO_3^- , CO_3^{2-} y CO_2 . A pesar de que las diferencias en los valores de las distintas constantes propuestos por diferentes autores no son muy grandes, (por ejemplo pK_1 tiene un intervalo de variación de 0.001 y 0.008 y pK_2 de 0.005 y 0.0030 (Millero, 1995)) la

Tabla 3.1. Constantes de equilibrio del sistema del carbónico.(Adaptada de Murphy,1996)

Constante	Fórmula	Referencia	Matriz (1)	Escalas de pH (2)	Escala de concentración	Precisión estimada
K_0	$K_0 = 10^{\wedge} [-60.241 + 93.452 (100/T) + 23.359 \ln (T/100) + S [0.0235 - 0.0237(T/100) + 0.00470 (T/100)^2]]$	Weiss (1974)	Agua de mar	N/A	$\text{mol (kg sol)}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	0.012×10^{-2}
K_1	$K_1 = 10^{\wedge} [851.4/ T + 3.237 - 0.0106 S + 0.000105 S^2]$	Hanson (1973)	Sintética (sin K)	*H _T	mol (kg sol)^{-1}	0.010 en pK ₁
	$K_1 = 10^{\wedge} [3670.7/ T - 62.008 + 9.794 \ln (T) - 0.0118 S + 0.000116 S^2]$	Mehrbach et al. (1973)	Agua de mar	*NBS	mol (kg sol)^{-1}	0.010 en pK ₁
	$K_1 = 10^{\wedge} [845/ T + 3.248 - 0.098 S + 0.000087 S^2]$	Dickson y Millero (1987)	Agua de mar y sintética	*H _{SWS}	mol (kg sol)^{-1}	---
	$K_1 = 10^{\wedge} [807.18/ T + 3.374 - 0.00175 S \ln (T) + 0.00095 S^2]$	Goyet y Poisson (1989)	Sintética (S)	*H _{SWS}	mol (kg sol)^{-1}	0.010 en pK ₁
	$K_1 = 10^{\wedge} [2.83655 - 2307.1266/T - 1.5529413 \ln (T) + (-0.20760841 - 4.0484/T) S^{0.5} + 0.08468345 S - 0.00654208 S^{1.5}]$	Roy et al. (1993)	Sintética	H _T	mol kg^{-1}	0.004 en lnK ₁
	$K_1 = 10^{\wedge} [3633.86/T - 61.2172 + 9.6770 \ln (T) - 0.011555 S + 0.0001152 S^2]$	Lueker et al. (2000)	Agua de mar	*H _T	mol (kg sol)^{-1}	0.006 en pK ₁
K_2	$K_2 = 10^{\wedge} [-3885.4/T + 125.844 - 18.141 \ln (T) - 0.0192 S + 0.000132 S^2]$	Hansson (1973)	Sintética (sin K)	*H _T	mol (kg sol)^{-1}	0.020 en pK ₂
	$K_2 = 10^{\wedge} [1394.7/T + 4.777 - 0.0184 S + 0.000118 S^2]$	Mehrbach et al. (1973)	Agua de mar	*NBS	mol (kg sol)^{-1}	0.020 en pK ₂
	$K_2 = 10^{\wedge} [1377.3/T + 4.824 - 0.0185 S + 0.000122 S^2]$	Dickson y Millero (1987)	Agua de mar y sintética	*H _{SWS}	mol (kg sol)^{-1}	---
	$K_2 = 10^{\wedge} [1486.6/T + 4.491 - 0.00412 S \ln (T) + 0.000215 S^2]$	Goyet y Poisson (1989)	Sintética (S)	*H _{SWS}	mol (kg sol)^{-1}	0.020 en pK ₂
	$K_2 = 10^{\wedge} [-9.226508 - 3351.6106/T - 0.2005743 \ln (T) + (-0.106901773 - 23.9722/T) S^{0.5} + 0.1130822 S - 0.008469341 S^{1.5}]$	Roy et al. (1993)	Sintética	H _T	mol kg^{-1}	0.006 en ln K ₂
	$K_2 = 10^{\wedge} [471.78/T + 25.9290 - 3.16967 \ln (T) - 0.01781 S + 0.0001122 S^2]$	Lueker et al. (2000)	Agua de mar	*H _T	mol (kg sol)^{-1}	0.010 en pK ₂

(1). La matriz se refiere a la solución en la que fueron determinadas las constantes de equilibrio. Sintética: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄⁼. Sintética (S): sintética + F⁻, Br⁻ y Sr²⁺. Dickson y Millero (1987) consiste en una recopilación de datos anteriores. (2). Las escalas de pH indicadas son aquellas en las que originalmente se determinaron estas constantes: la escala National Bureau of Standart (NBS), escala total del ion hidrogeno (H_T) y la escala de agua de mar (H_{SWS}). La constantes que fueron corregidas a la escala total del ion hidrogeno se han indicado con el superíndice *. La escala de pH no es aplicable (N/A) a k₀ ya que esta fue determinada a pH=2.

utilización de unas u otras produce grandes variaciones en los valores de los distintos parámetros del CO_2 . Esto ha motivado que numerosos investigadores reexaminen estos parámetros medidos en el laboratorio (Murphy, 1996; Lee et al., 1996) y en el mar (Millero et al., 1993; Lee et al., 1997; Wanninkhof et al., 1999; Byrne et al., 1999; Lee et al., 2000; Kötzinger et al. 2001). Lee et al. (2000) analizaron 15300 muestras procedentes de todos los océanos, y compararon los parámetros del CO_2 medidos, con los calculados teniendo en cuenta las distintas constantes.

Las concentraciones de las distintas especies del sistema del carbónico no se pueden medir directamente. Sin embargo, se pueden obtener a partir de la medida de parámetros experimentales (pH, presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$), carbono inorgánico total disuelto (CID) y alcalinidad total (A_T)) y la utilización de constantes termodinámicas. Para caracterizar el sistema del carbónico son necesarios al menos dos de estos cuatro parámetros (Park, 1969; Millero, 1995).

a) pH

El pH de las aguas naturales constituye una variable clave para describir el equilibrio de los distintos sistemas ácido-base presentes en el medio, la especiación de metales y la velocidad con que transcurren numerosos procesos químicos y biológicos (e.g., Carrit y Goddgal, 1954; Burns y Salomons, 1969; Mook et al., 1975).

El agua de mar está bien tamponada y mantiene, por tanto, un pH relativamente constante. Por el contrario, el pH del agua de los ríos es muy variable, tanto en el espacio como en el tiempo, ya que depende de la naturaleza de la cuenca hidrográfica, de los aportes antropogénicos que recibe y de la intensidad relativa de los procesos de fotosíntesis/respiración. Esto hace que en las zonas estuáricas, donde confluyen estos dos tipos de aguas, existan importantes fluctuaciones en los valores de pH.

Las escalas de pH y el estudio de las reacciones de transferencia de protones en el agua de mar constituye uno de los temas más controvertidos de la química marina. Esto se debe a que en la actualidad se usan simultáneamente 3 escalas distintas para expresar la concentración de iones hidrógeno, y a la que corresponden, a su vez, tres definiciones distintas de las constantes de disociación de una especie proteolítica determinada

(Dickson, 1984) (Tabla 3.2.). También se han definido escalas y procedimientos de calibración para aguas estuáricas (Whitfield et al., 1985), aunque han tenido poca difusión.

Tabla 3.2. Simbología propuesta por la UNESCO (1987) para las escalas de pH. Donde K' , K^* y K_m son las constantes aparente, estequiométrica y en función de las molalidades, respectivamente.

Escala de pH	$[H^+]$	pH	K
NBS	a_H (NBS)	pH (NBS)	K'
Concentración total del ion hidrógeno (mol / Kg-soln)	$[H^+]_T$	pH _T	K^*
Concentración libre del ion hidrógeno (mol / Kg-agua)	m_H	pm _H	K_m

La diferencia entre las distintas escalas de pH se debe fundamentalmente a la naturaleza de las disoluciones reguladoras usadas para la calibración de los pHímetros. La escala internacional de pH está basada en los tampones diluidos de baja fuerza iónica propuestos por el National Bureau of Standards (NBS) (pH 4.00 y pH 7.02) y define una escala convencional de pH. Es sin duda la escala más utilizada en aguas naturales de baja fuerza iónica, como es el caso de los ríos, lagos o aguas subterráneas (Bates 1973, 1975; Covington et al., 1985) y en la que se han obtenido un mayor número de datos en los estudios oceánicos.

La medida electroquímica del pH está afectada por el estado del electrodo y el cambio que experimenta el potencial de unión líquida del electrodo de referencia cuando éste pasa de un medio a otro, como son los tampones de calibración y las muestras. Su valor aumenta cuando se acentúa la diferencia de composición entre ambos medios. Este efecto se hace patente en el agua de mar, ya que su fuerza iónica (0.7 M) es muy diferente a la de los tampones NBS ($I < 0.1M$). La conveniencia de utilizar esta escala de pH en el medio marino ha sido cuestionada por diferentes autores (Bates y Culberson, 1977; Dickson, 1984; Whitfield et al., 1985; UNESCO, 1987; Dickson, 1993).

El problema de la baja reproducibilidad en la medida de pH en aguas oceánicas se resuelve actualmente utilizando un tampón de similar fuerza iónica a la del agua marina.

Estos tampones se utilizan en las denominadas las escalas de “concentración total” y de “concentración libre del ion hidrógeno” (pH_T y pm_H , respectivamente).

La escala total fue definida por Hanson (1973) en términos de la concentración total de iones hidrógeno ($H^+ + HSO_4^-$) por Kg de agua de mar. Posteriormente, Bates y Macaskill (1975) definieron la escala pm_H en molalidades de iones libres de hidrógeno. Esta última escala se convierte directamente en la total, teniendo en cuenta la concentración del ion bisulfato.

Dickson y Riley (1979) definieron la escala “del agua de mar” (SWS), que se diferencia de la escala total en que incluye la concentración de fluoruro de hidrógeno en su definición. Actualmente esta escala no es muy utilizada debido fundamentalmente a que la constante de equilibrio del fluorhídrico en el agua de mar no se conoce bien. Además el error que se comete al no considerar al fluoruro en la definición de pH es pequeño. Dickson (1993) defiende el uso de la escala total y comprobó que la diferencia en la concentración de iones hidrógeno entre las escalas “total” y del “agua de mar” está en torno a un 2-3%.

Estas tres últimas escalas utilizan para la calibración soluciones reguladoras compuestas de agua de mar artificial y como sistema tampón una mezcla equimolecular de tris-(hidroximetil)-metanoamina y cloruro de tris-(hidroximetil)-metanoamonio, comúnmente conocidos con las siglas TRIS y TRIS·HCl. Estas disoluciones reguladoras tienen la ventaja de que no introducen una variación importante del potencial de unión líquida entre las disoluciones de calibración y las muestras.

Las escalas libre y de concentración total del ion hidrógeno están relacionadas por medio de la siguiente expresión (Culberson, 1981):

$$pH_T = pH_F - \log(1 + \beta_{HSO_4} [SO_4^{2-}]) \quad (3.11)$$

donde β_{HSO_4} es la constante de asociación para la formación de HSO_4^- :

$$\beta_{HSO_4} = [HSO_4^-] / [H^+] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (3.12)$$

El valor de β_{HSO_4} ha sido determinado en agua de mar a distintas temperaturas por diversos investigadores (e.g. Khoo et al., 1977; Bates y Calais, 1981; Millero, 1983). Millero (1986) propuso, basándose en la ecuación de Bates y Calais (1981), la siguiente expresión para la obtención β_{HSO_4} en aguas estuáricas:

$$\log \beta_{\text{HSO}_4} = A/T + B + C \ln T \quad (3.13)$$

donde A, B y C son parámetros que dependen de la salinidad ($A = -1226.966 + 65.6 S^{0.5}$; $B = 609405 - 0.4502 S^{0.5} + 13525 \cdot 10^{-2} S$; $C = 0$). Esta ecuación nos permite pasar de una escala de pH a otra con error máximo de 0.008 unidades de pH.

La escalas de pH (NBS) y de la concentración total de iones hidrógeno, están relacionadas mediante el coeficiente de actividad aparente del ion hidrógeno (f_{H}^{T}), definido como:

$$f_{\text{H}}^{\text{T}} = \frac{a_{\text{H}}}{[\text{H}^+]_{\text{T}}} \quad (3.14)$$

donde a_{H} es la actividad aparente del ion hidrógeno, y $[\text{H}^+]_{\text{T}}$ es la concentración total de iones hidrógeno ($\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$) en moles por kilogramo de agua de mar (UNESCO, 1985). La relación entre las escalas NBS y del agua de mar (SWS), sería igual a la anterior, con la diferencia de que en la concentración total de protones se consideraría la concentración de H^+ , HSO_4^- y HF. De igual modo, el coeficiente de actividad aparente para la concentración libre de iones hidrógeno (f_{H}^{F}) es:

$$f_{\text{H}}^{\text{F}} = \frac{a_{\text{H}}}{m_{\text{H}}} / (1 - S/1000) \quad (3.15)$$

que relaciona las escalas NBS y la de concentración libre del ión hidrógeno (pm_{H}).

Es interesante conocer cómo varían estos coeficientes en función de la salinidad y la temperatura. Culberson y Pytkowicz (1973) determinaron la variación de f_{H}^{T} con la salinidad y la temperatura en agua de mar en ausencia de fluoruro. Sus valores se ajustan a una ecuación similar a la dada por Culberson (1981), manteniendo una forma parecida a la de la ley de Debye-Hückel:

$$\log f_H^T = \frac{-A_{DH} I^{1/2}}{1 + 2.33 I^{1/2}} + (0.160 + 3.85 \cdot 10^{-4} \cdot t) I - \log \left(1 + [SO_4^{2-}] \beta_{HSO_4^-} \right) (1 - S/1000) \quad (3.16)$$

En esta expresión, el último término corrige la asociación de sulfato con los iones hidrógeno y la diferencia entre las escalas de concentración; t es la temperatura en grados centígrados, A_{DH} es la pendiente de Debye-Hückel e I es la fuerza iónica. Los valores de los parámetros de la ecuación (3.16) son distintos a los obtenidos por Culberson (1981) y la desviación estándar (0.8%) es más baja.

Mehrbach et al. (1973) encontraron una expresión muy parecida a la anterior cuando determinaron f_H^T en agua de mar natural a diferentes salinidades y temperaturas, teniendo en cuenta la asociación del fluoruro con los iones hidrógeno.

En los últimos años se han realizado numerosos estudios para obtener una mayor precisión y reproducibilidad en las medidas del pH del agua de mar, y por ende en el sistema del carbónico. Dichos estudios, están centrados en la obtención del pH por medio de técnicas espectrofotométricas (Byrne y Breland, 1989; Clayton y Byrne, 1993; DelValls y Dickson, 1998; Hopkins et al., 2000). Los valores del pH son determinados mediante la adición al agua de mar de un indicador coloreado. Generalmente se suelen emplear indicadores como el azul de timol, m-cresol púrpura o el rojo de cresol. La precisión del valor del pH obtenida con esta técnica llega a ser de ± 0.0004 (Clayton y Byrne, 1993), frente a valores típicos de ± 0.003 obtenidos con técnicas potenciométricas (Furhmann y Zirino, 1988).

b) Alcalinidad total (A_T)

La alcalinidad es una magnitud experimental, que ha sido utilizada ampliamente junto con el pH para calcular la especiación del carbono inorgánico disuelto en aguas oceánicas. En esencia, consiste en la medida de la cantidad de un ácido fuerte que es necesaria para transformar en CO_2 todo el carbono inorgánico presente en el medio.

La alcalinidad total es un parámetro que tradicionalmente ha sido considerado conservativo en el estudio de mezclas de masas de agua oceánicas (Goyet y Brewer, 1993). Este hecho, ha sido corroborado por Lee et al. (1997) quienes compararon los datos de alcalinidad total obtenidos en una estación marina durante las campañas oceanográficas GEOSEC y OACES 93, realizadas en 1973 y 1993 respectivamente, comprobando que apenas se producían cambios en el valor de la A_T a lo largo de estos 20 años.

En el agua de mar existen varios equilibrios ácido-base, además de los implicados en el sistema del carbónico, que pueden intervenir en el proceso de determinación de la alcalinidad total. Por esta razón, la alcalinidad total puede expresarse de una manera general como:

$$A_T = [\text{Ácidos débiles}] - [\text{Ácidos débiles protonados}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Es necesario establecer una cierta condición protónica que permita definir los niveles cero de protones para cada uno de los sistemas ácido-base. Dickson (1981) propuso un valor arbitrario de $10^{-4.5}$, de forma que aquellos ácidos cuyas constantes de disociación son mayores que este valor se consideran donadores de protones con respecto al punto de equivalencia y por el contrario aquellas bases conjugadas de ácidos con constantes de disociación menores o iguales que $10^{-4.5}$ actúan como aceptores de protones. Teniendo en cuenta este criterio y la composición del agua de mar, la alcalinidad puede expresarse como (Dickson, 1981):

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO(OH)}_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{H}^+] \quad (3.17)$$

En la actualidad el método más recomendado para la medida de la alcalinidad se encuentra descrito en el DOE (1994). Consiste en una valoración potenciométrica que se realiza en un recipiente termostatzado y cerrado. La celda de medida, cuya capacidad se calibra previamente, se llena completamente de muestra para evitar intercambio de CO_2 con la atmósfera. El algoritmo de cálculo es complejo y combina funciones de Gran para la estimación del potencial estándar del electrodo y la alcalinidad total, con programas de ajuste no lineales capaces de optimizar simultáneamente el valor de la alcalinidad total, la concentración de carbono inorgánico, el potencial estándar del electrodo y la primera

constante de disociación del ácido carbónico. También tiene en cuenta la influencia de los principales sistemas ácido-base presentes en el agua de mar. Como resultado final se obtienen valores precisos del pH inicial de la muestra ($\pm 0,002$) y de la alcalinidad total ($\pm 1\mu\text{M}$).

Desde hace unos años se está intentando desarrollar un método espectrofotométrico para la determinación de la alcalinidad (Breland y Byrne, 1993; Roche y Millero, 1998; Sarazin, 1999), aunque aún no ha alcanzado la precisión de la técnica potenciométrica.

c) Carbono Inorgánico Disuelto (CID)

El carbono inorgánico disuelto total se define como la suma de las concentraciones de HCO_3^- , CO_3^{2-} y CO_2^* . Su determinación se realiza por medio de técnicas coulombimétricas (Johnson et al., 1993), en las que el agua de mar se deposita en una celda cerrada con agitación continua, es acidificada (H_3PO_4) y purgada con un gas inerte (N_2). El CO_2 resultante de esta acidificación es valorado coulombimétricamente. El pH de la muestra se conoce midiendo la transmitancia del indicador timolftaleína a 610 nm. Para que la transmitancia de la disolución tenga un valor constante, en el circuito del coulombímetro se generan iones hidróxido. La cantidad total de CO_2 extraída de la muestra se calcula en función de la corriente de OH^- generada.

La cuantificación del CO_2 tiene lugar en el interior de la celda de medida, que consta de un compartimento catódico y otro anódico. El catódico está provisto de un electrodo de platino inmerso en una disolución que contiene etanolamina y el indicador colorimétrico de timolftaleína disuelto en una disolución de dimetilsulfóxido. En la zona anódica hay un electrodo de plata inmerso en una disolución saturada de KI y dimetilsulfóxido.

Las principales reacciones químicas que tienen lugar en la disolución son las siguientes:



Los iones hidróxido se generan en el cátodo del coulombímetro como consecuencia de la electrolisis del agua:



y en el ánodo se produce la disolución de plata (Ag):



Para la calibración se utilizan cantidades conocidas de CO_2 gas o de Na_2CO_3 disuelto. Debido a que el indicador usado para el control del pH es muy sensible a cambios de temperatura, es muy importante tener control de ésta durante toda la medida. Por medio de esta técnica se obtiene una precisión en la medida de carbono inorgánico disuelto de $\pm 1 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ (Johnson et al., 1993).

d) Presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$)

La presión parcial de CO_2 en el agua de mar que está en equilibrio con la atmósfera ($p\text{CO}_2$), se define como:

$$p\text{CO}_2 = X_{\text{CO}_2} \cdot p = K_0 \cdot (\text{CO}_{2(\text{ac})}) \quad (3.22)$$

donde X_{CO_2} es la fracción molar del CO_2 en la atmósfera, p la presión total, K_0 la constante de solubilidad y $(\text{CO}_{2(\text{ac})})$ la concentración de dióxido de carbono en agua.

Dado el comportamiento no ideal del CO_2 , se debe usar la fugacidad en lugar de la presión parcial, así:

$$f\text{CO}_2 = f \cdot p\text{CO}_2 \quad (3.23)$$

donde f es un coeficiente que tiene en cuenta la no-idealidad del dióxido de carbono. Sin embargo, generalmente se suele asumir que el CO_2 se comporta como un gas ideal, pues el error que se comete en las condiciones usuales de operación (presión total ~ 1 atm, $p\text{CO}_2$ de 200 a 1500 μatm y temperatura de 0 a 30 $^\circ\text{C}$) es inferior al 0.5% (Murphy, 1996). La $p\text{CO}_2$ en el agua se suele medir usando la espectroscopía infrarroja (IRGA) o mediante cromatografía de gases, utilizando un detector de ionización de llama. Para el

uso de ambas técnicas es necesario aislar la muestra de agua de mar en un recipiente cerrado (equilibrador) con un pequeño volumen de aire (del que se conoce la concentración inicial de CO_2), y mantenerla a una temperatura y presión constante. Una vez que el agua y el aire están en equilibrio, se analiza el CO_2 que hay en el aire. Se han utilizado distintos tipos de equilibradores (Takahashi, 1961; Weiss, 1981; Murphy, 1996; DeGrandpre, 1997; Frankignoulle et al., 2000), entre los que destacan tres sistemas: equilibrador “tipo burbuja” (Schneider et al., 1992; Körtzinger et al., 1996), “tipo laminar” (Poisson et al., 1993; Metzl et al., 1998) y “tipo ducha” (Inoue et al., 1987; Goyet y Pelzer, 1994; Bakker et al., 1996). De estos equilibradores pueden encontrarse a su vez distintas combinaciones.

La cuantificación del contenido de CO_2 en una muestra gaseosa con un IRGA se basa en medir la diferencia de absorción de la radiación infrarroja (IR) que atraviesa dos celdas, a través de las que fluyen dos gases, uno cuya composición se desea determinar y otro de concentración conocida de CO_2 . La radiación IR es transmitida a través de la trayectoria de ambas celdas, de forma que la señal producida por el analizador es proporcional a la diferencia de absorción entre ambas. La calibración del aparato se suele hacer con patrones de CO_2 mezclados con aire sintético (McDermitt, 1993). La precisión de este método es de $\pm 0.5 \mu\text{atm}$ (Wanninkhof y Thoning, 1993).

En el cromatógrafo de gases, tanto el dióxido de carbono como el monóxido de carbono presentes en la muestra, son reducidos a metano al pasar a altas temperaturas por un catalizador de níquel en presencia de un exceso de hidrógeno (gas portador). Para evitar que el catalizador de níquel se oxide con el oxígeno presente en la muestra y pierda parte de su eficiencia, se protege con un catalizador de paladio. El metano formado es medido por medio de un detector de ionización de llama (FID). La desviación estándar en este tipo de medidas es de 0.04% (Weiss, 1981).



La selección de los parámetros utilizados para estudiar la especiación del sistema del carbónico depende de la precisión y exactitud, así como de la complejidad de la medida

de éstos. En la tabla 3.3., se muestran los posibles errores que se cometen al calcular cada uno de los parámetros a partir de otros dos.

Tradicionalmente se ha utilizado la medida del pH y A_T para estudiar el sistema del carbónico en agua de mar. Los avances tecnológicos, tales como el desarrollo de la técnica coulombimétrica para determinar el CID (Johnson et al., 1993) y de las técnicas espectroscópicas y la cromatografía de gases para determinar la pCO_2 (Weiss, 1974; Wanninkhof y Thoning, 1993) han aumentado la posibilidad de establecer la especiación del carbono inorgánico en los océanos de una forma más directa y con una mayor precisión. No obstante, a pesar de todos estos avances, la determinación potenciométrica sigue siendo actualmente la más utilizada a nivel mundial.

Tabla 3.3. Posibles errores en el cálculo de los parámetros del carbónico en el agua de mar. (El pH está medido espectrofotométricamente, la A_T por potencimetría, el CID por coulombimetría y la pCO_2 por medio de IR). (Adaptados de Millero, 1995).

	ΔpH	ΔA_T ($\mu mol\ Kg^{-1}$)	ΔCID ($\mu mol\ Kg^{-1}$)	ΔpCO_2 (μatm)
pH - A_T	*****	*****	± 3.8	± 2.1
pH- CID	*****	± 2.7	*****	± 1.8
pH- pCO_2	*****	± 21	± 18	*****
pCO_2 - CID	± 0.0025	± 3.4	*****	*****
pCO_2 - A_T	± 0.0026	*****	± 3.2	*****
A_T - CID	± 0.0062	*****	*****	± 5.7

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros utilizados para estudiar el sistema del carbónico fueron el pH y la alcalinidad total. Ambos fueron medidos potenciométricamente por medio de valoradores automáticos (Metrohm 670 y 716 DMS).

3.2.1. Medida y normalización del pH

Debido al amplio intervalo de salinidades de las muestras estudiadas (entre 0 y 37), se utilizaron distintas escalas de pH y constantes de disociación del carbono inorgánico dependiendo de su procedencia. Para las muestras estuáricas se utilizó la escala de pH NBS y las constantes de disociación de Mehrbarch et al. (1973). Las muestras más oceánicas se calibraron en la escala libre (p_{m_H}), y la especiación del carbono inorgánico se obtuvo utilizando las constantes de Dickson y Millero (1987). El programa de cálculo empleado para determinar la especiación del carbono inorgánico, que se discute más adelante, utiliza la escala de concentración total del ion hidrógeno, por tanto, es necesario determinar los factores de conversión para las diferentes escalas.

Para el paso de la escala p_{m_H} a la total se utilizó la expresión de Culberson (1981). No se conoce una expresión análoga para la conversión de cualquiera de estas escalas a la NBS teniendo en cuenta la temperatura y un intervalo tan amplio de salinidad. Culberson (1981) y Mehrbach (1973) hicieron estudios análogos pero aplicados exclusivamente al agua de mar, en los que consideraron variaciones de temperatura de 2 a 40 °C y de salinidad entre 20 y 40. Millero (1986) estudió las variaciones del pH (en la escala libre y en la total) de tampones (TRIS + TRIS · HCl) de diferentes concentraciones con la salinidad (2.5 a 40) y la temperatura (5 a 40 °C). La finalidad de utilizar tampones de concentraciones diferentes, entre 0.005 y 0.06 m, tenía como objetivo simular la distinta composición de las aguas estuáricas. En este estudio se comprobó que siempre que se utilicen las escalas total y libre para muestras estuáricas con salinidades comprendidas entre 5 a 40, se deben usar tampones de una salinidad fija, preferiblemente 15; mientras que en muestras de salinidades inferiores a 5, se han de utilizar tampones diluidos (NBS)

para evitar las variaciones de los coeficientes de actividad y del potencial de unión líquida del electrodo.

A partir de los datos experimentales obtenidos bajo condiciones controladas en el laboratorio, se dedujo una expresión que relaciona las escalas utilizadas para un amplio intervalo de temperatura y salinidad. Para ello, se utilizó una celda termostatzada y cerrada a la atmósfera, provista de dos electrodos combinados de pH y sondas de temperatura tipo Pt100. Los electrodos de pH fueron calibrados en las escalas NBS y $p\text{m}_\text{H}$.

Tabla 3.4. Condiciones experimentales utilizadas para la interconversión de escalas de pH.

Escala	Valorador	Electrodo	Tampón	T ^a calibr.
NBS	Titroprocessor 670 Metrohm	6.0210.100 Metrohm	pH 4.00 pH 7.02	20° C
$p\text{m}_\text{H}$	Titrimo 716 DMS Metrohm	6.0233.100 Metrohm	Tris(4mM)+TRISHCl (4mM)+NaCl (0.7M)	20 ° C

Las muestras se prepararon por dilución a partir de agua de mar filtrada (0.22 μm) dentro de un intervalo de salinidades comprendido entre 10 y 40. Las muestras con salinidades inferiores a 10 no se consideraron, pues debido a su poca capacidad tampón se producían importantes variaciones en las medidas de pH como consecuencia de la difusión de CO_2 entre la muestra y la cámara de aire de la celda. Para cada salinidad, la temperatura se varió entre 5 y 30 °C trabajándose a 3 pH diferentes: 8.2, 8.0 y 7.8. Debido a las diferencias registradas con las dos sondas de temperatura (< 0.6 °C), se tomó para los cálculos posteriores el valor medio de ambas. El pH inicial de las muestras se ajustó mediante la adición de HCl 0.1M con una concentración de NaCl equivalente a la salinidad estudiada.

Se realizó un seguimiento del pH a medida que se iba variando la temperatura entre 30 y 5 °C. Una vez estabilizada la medida a 5 °C, se procedió a incrementarla hasta alcanzar de nuevo los 30 °C. Las medidas presentan pequeñas diferencias entre la bajada y la subida de la temperatura, como se aprecia en la figura 3.2. Estas diferencias se deben a que los electrodos tuvieron un menor tiempo de estabilización al subir la temperatura.

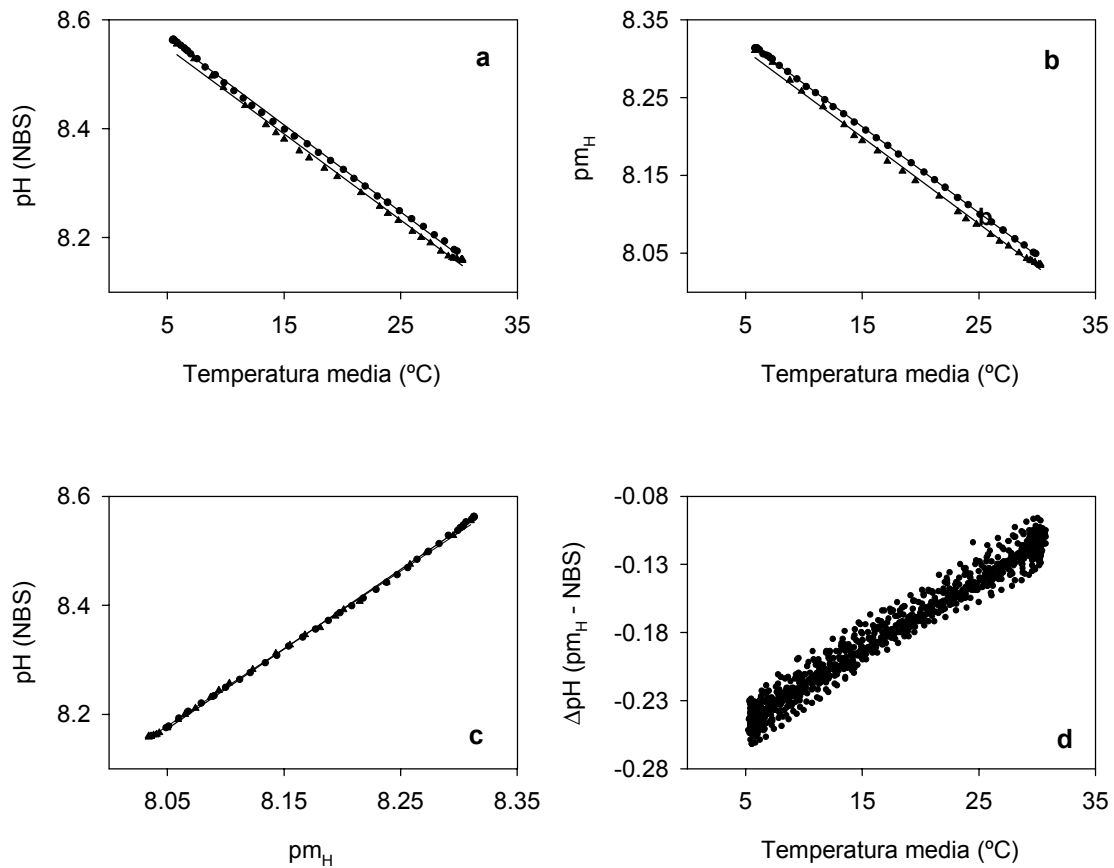


Figura 3.2. a) y b) Evolución del pH con la temperatura en las escalas NBS y libre respectivamente. c) Relación entre las dos escalas de pH utilizadas (NBS y pm_H). d) Variación de ΔpH medido con la temperatura.

Una vez realizadas todas las medidas se representó una escala de pH frente a otra obteniéndose buenas correlaciones, sobre todo a salinidades altas (Fig. 3.2.c.). Lo mismo ocurría al representar el pH, en las dos escalas, frente a la temperatura (Fig. 3.2.a y b).

Para la obtención de la expresión que relacionara estas dos escalas en función de la salinidad y temperatura, se han ajustado las diferencias entre los valores de pH en las dos escalas ($\Delta\text{pH} = \text{pm}_H - \text{pH (NBS)}$) a una función análoga a la propuesta por Culberson (1981) y Mehrbach (1973). La expresión utilizada es una aproximación de la ecuación de Debye-Hückel, y tiene la forma:

$$\Delta\text{pH} = \frac{-A_{\text{DH}} I^{1/2}}{1 + 2,33 I^{1/2}} + (B_0 + B_1 t) + (B_2 + B_3 t) I^{1/2} + (B_4 + B_5 t) I \quad (3.24)$$

donde I es la fuerza iónica, que se obtuvo a partir de la salinidad utilizando la expresión (DOE, 1994):

$$I = 19.492 \cdot S / (1000 - 1.005 \cdot S) \quad (3.25)$$

A_{DH} es la pendiente de Debye-Hückel (Bates, 1973), que depende de la temperatura. Para su obtención se representó el valor de A_{DH} dado por Klotz y Rosenberg (1977) frente a la temperatura (0 – 40 °C), ajustándose a una función cuadrática del tipo:

$$A = a t^2 + b t + c$$

siendo $a = 4.108 \cdot 10^{-6}$, $b = 7.3 \cdot 10^{-4}$, $c = 0.4883$, ($r^2 > 0.999$) y t es la temperatura en grados centígrados.

En la expresión (3.24), t es la temperatura en grados centígrados y B_0, B_1, \dots, B_5 son parámetros de ajuste (Tabla 3.5.). Para la obtención de ΔpH se consideraron 915 datos de pH y temperatura, la correlación obtenida fue aceptable ($r = 0.987$).

Tabla 3.5. Parámetros de ajuste de la ecuación que relaciona las escalas de pH NBS y p_{mH} en función de un amplio intervalo de salinidad (10- 40) y temperatura (5– 30 °C).

Parámetro	Valor
B_0	-0.12496218
B_1	0.00305691
B_2	-0.13519419
B_3	0.00778120
B_4	0.15854334
B_5	-0.00598306

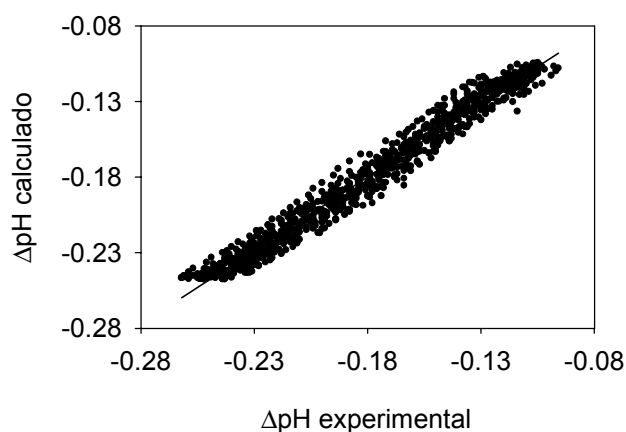


Figura 3.3. Representación de los valores de ΔpH (pm_H – NBS) obtenidos experimentalmente frente a los valores de ΔpH calculados a partir de la expresión (3.24).

Para comprobar la exactitud de la función, se representaron los datos calculados con la expresión (3.24), frente a los datos experimentales (Fig. 3.3.), ajustándose a una línea recta ($r = 0.987$) con una pendiente de 0.974 y una ordenada en el origen de -0.0004 . A modo de ejemplo, en la figura 3.4. se muestra la evolución de ΔpH con la salinidad ($t = 20$ °C), y con la temperatura ($S = 20$). En el primer caso (Fig. 3.4.a), los datos se ajustan a una exponencial decreciente. Millero (1995) encontró este mismo comportamiento de ΔpH con la salinidad en aguas estuáricas a una temperatura constante de 25 °C. Sin embargo, la dependencia de ΔpH con la temperatura es lineal, al igual que la de ambas escalas de pH por separado (Fig. 3.2.). El que la pendiente de la función (Fig. 3.4.b) sea positiva, se debe a un mayor aumento del pH NBS con la temperatura.

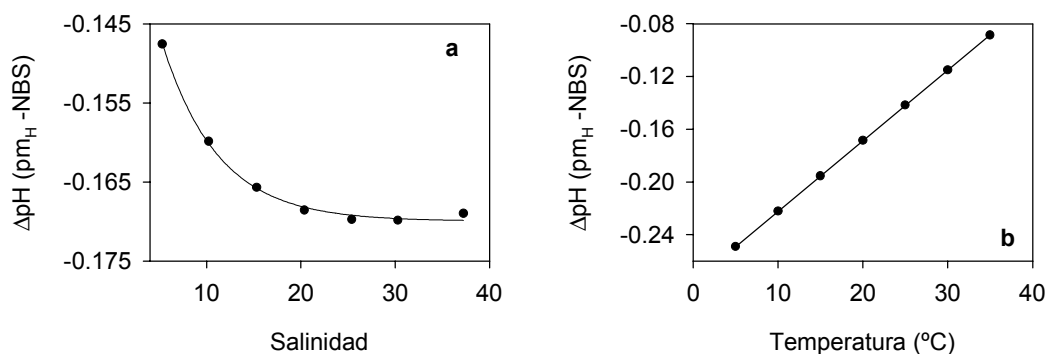


Figura 3.4. a) Evolución de ΔpH con la salinidad a temperatura constante (20 °C).
b) Evolución de ΔpH con la temperatura a salinidad constante (20).

Normalización del pH

Una vez tomadas las muestras se conservaron en oscuridad y frío (5 - 10 °C) hasta su análisis, unas 3 – 4 horas más tarde. De esta forma, la temperatura de medida del pH no coincide con la temperatura original de la muestra. Puesto que el pH y las constantes termodinámicas del sistema del carbono inorgánico (K_1 y K_2) dependen de la temperatura, se ha procedido a realizar una normalización del pH que permita obtener la especiación del CID en las condiciones iniciales de la toma de muestra.

La normalización del pH se realizó asumiendo que la concentración del CID y la alcalinidad total son independientes de la temperatura (Hunter, 1998, Hunter y Macaskill, 1999; Zhang, 2000). De esta forma, la concentración de CID en función de la alcalinidad de carbonatos (A_C) puede expresarse como:

$$CID = A_C \frac{1 + \frac{K_{2m}}{[H^+]_m} + \frac{[H^+]_m}{K_{1m}}}{1 + 2K_{2m} \frac{[H^+]_m}{[H^+]_r}} \quad ; \quad CID = A_C \frac{1 + \frac{K_{2r}}{[H^+]_r} + \frac{[H^+]_r}{K_{1r}}}{1 + 2K_{2r} \frac{[H^+]_r}{[H^+]_m}} \quad (3.26)$$

donde el subíndice “m” hace referencia a la temperatura de medida y la “r” a la temperatura real de la muestra. Si se igualan ambas expresiones, finalmente se obtiene un polinomio de segundo grado en el que la incógnita es la concentración de protones real que había inicialmente en la muestra:

$$\left(\frac{-1}{K_{1r}} - \frac{2K_{2r}}{K_{1r} [H^+]_m} \right) [H^+]_r^2 + \left(\frac{-K_{2m}}{[H^+]_m} + \frac{[H^+]_m}{K_{1m}} \right) [H^+]_r + \left(K_{2r} + \frac{2K_{2r} [H^+]_m}{K_{1m}} \right) = 0 \quad (3.27)$$

Se ha utilizado las constantes propuestas por Mehrbach et al. (1973) para las muestras estuáricas y la modificación de éstas realizada por Dickson y Millero (1987) para las muestras más marinas.

En las muestras de agua intersticial, la normalización del pH se realizó considerando la salinidad del agua sobrenadante y una temperatura de 20 °C, y en las de cámaras, la temperatura y salinidad del agua sobrenadante.

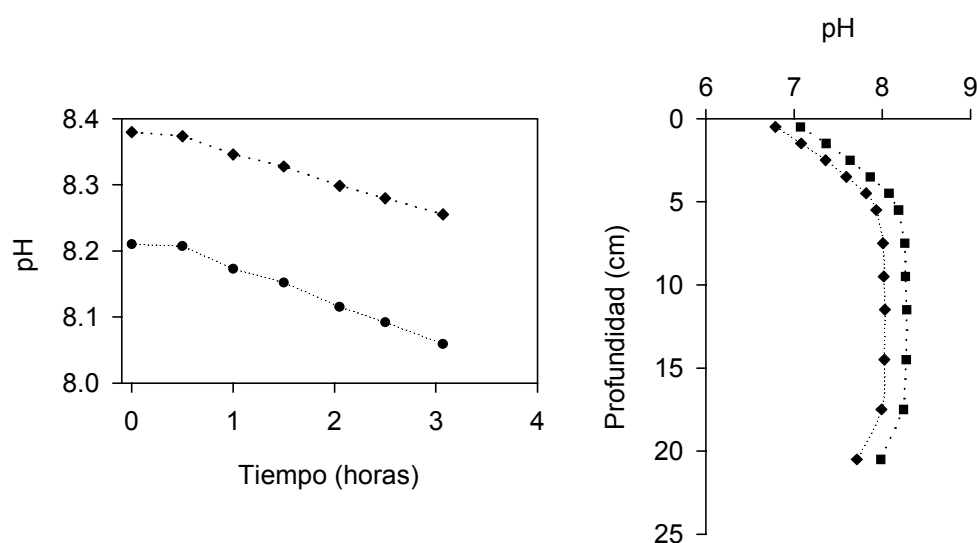


Figura 3.5. Evolución del pH de medida (●) y normalizado (◆) en el interior de la cámara y en el agua intersticial.

En la figura 3.5. se muestra la evolución del pH en el interior de la cámara y en el agua intersticial antes y después de ser normalizado. Se observa que con la normalización se produce un aumento del pH, que puede llegar a ser de 0.3 unidades en el agua intersticial.

3.2.2. Algoritmos propuestos para la determinación del CID

La concentración de carbono inorgánico en las muestras se determinó mediante valoración potenciométrica (Metrohm 670) utilizando electrodos combinados de vidrio (Metrohm, ref. 6.0210.100). Para ello se empleó un programa de cálculo iterativo que optimiza, mediante la aplicación de funciones de Gran, el contenido de carbono inorgánico en las muestras y el potencial estándar del electrodo (Ortega, 1996). El algoritmo matemático de cálculo contempla la influencia de los principales equilibrios ácido-base sobre el valor de la concentración de carbono inorgánico. Para las muestras procedentes de cámaras bentónicas se emplearon cantidades de agua entre 80 y 100 g y para las muestras de agua intersticial se empleó un volumen aproximado de 2 mL.

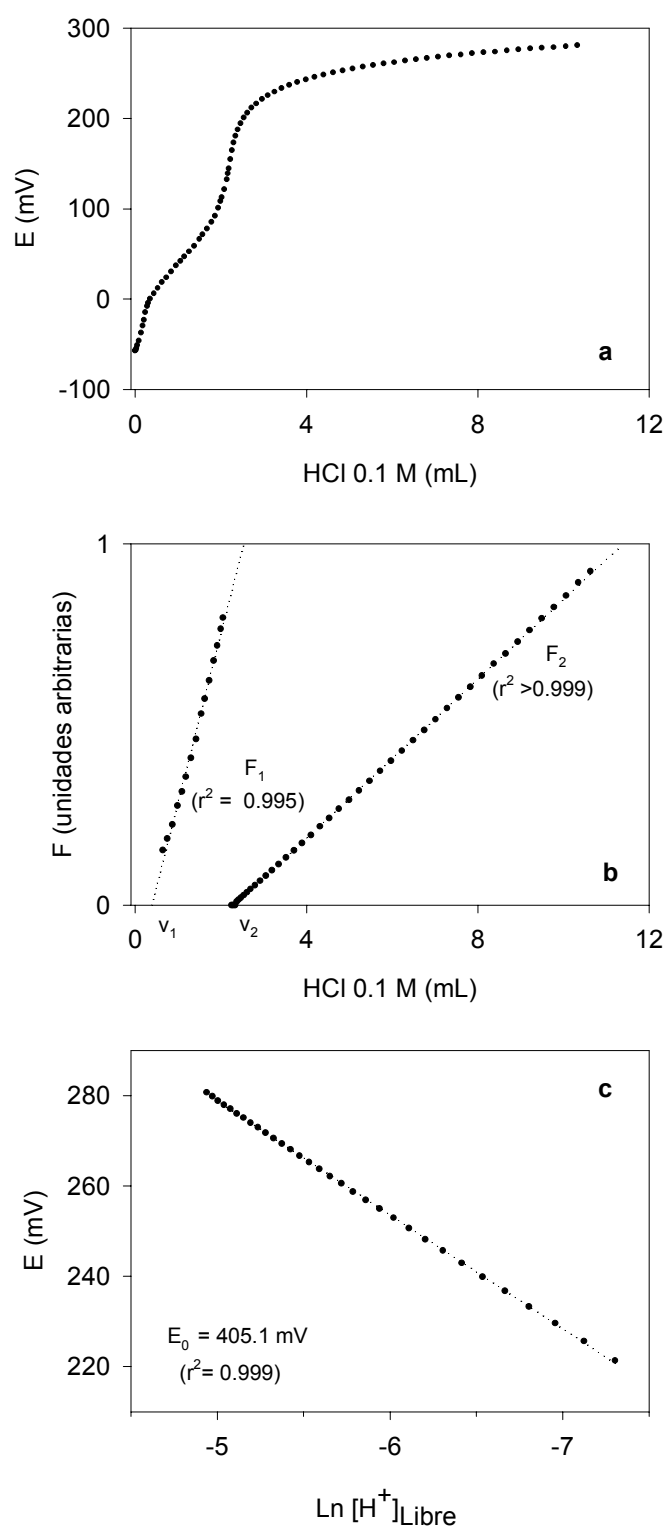


Figura 3.6. **a)** Curva de valoración potenciométrica típica (Alcalinidad total = 2.628 mM, concentración de carbono inorgánico = 2.421 mM). **b)** Aplicación de funciones de Gran para la obtención de los volúmenes de equivalencia. **c)** Obtención del potencial estándar aparente mediante la aplicación de la ecuación de Nernst en la zona ácida de la curva de valoración ($E > 220 \text{ mV}$).

Tabla 3.6. Constantes de disociación de los principales sistemas ácido-base en el agua de mar recogidas en el DOE (1994).

Ácido	Constante de disociación	Referencia
H ₂ CO ₃	$K_{1,C} = \text{Exp} [-2307.1266/T + 2.83655 - 1.5529413 \cdot \log T + (-4.0484/T - 0.20760841) \cdot S^{0.5} + 0.08468345 \cdot S - 0.00654208 \cdot S^{1.5} + \log (1 - 0.001005 \cdot S)]$ $K_{2,C} = \text{Exp} [-3351.6106/T - 9.226508 - 0.2005743 \cdot \log T + (-23.9722/T - 0.106901773) \cdot S^{0.5} + 0.1130822 \cdot S - 0.00846934 \cdot S^{1.5} + \log (1 - 0.001005 \cdot S)]$	Roy et al., 1993.
HSO ₄ ⁻	$K_{2,sa} = \text{Exp} [-4276.1/T + 141.328 - 23.093 \cdot \log T + (-13856/T + 324.57 - 47.986 \cdot \log T) \cdot I^{0.5} + (35474/T - 771.54 + 114.723 \cdot \log T) \cdot I - (2698 \cdot I^{1.5}/T) + 1776 \cdot I^2/T + \log (1 - 0.001005 \cdot S)]$	Dickson, 1990.
HF	$K_F = \text{Exp} [1590.2/T - 12.641 + 1.525 \cdot I^{0.5} + \log (1 - 0.001005 \cdot S) + \log (1 + (0.14 / 96.062) \cdot (S/1.80655)/K_{2,sa})]$	Dickson y Riley ,1979.
B(OH) ₃	$K_B = \text{Exp} [(-8966.90 - 2890.53 \cdot S^{0.5} - 77,942 \cdot S + 1.728 \cdot S^{1.5} - 0.0996 \cdot S^2)/T + (148.0248 + 137.1942 \cdot S^{0.5} + 1.62142 \cdot S) + (-24.4344 - 25.085 \cdot S^{0.5} - 0.2474 \cdot S) \cdot \log T + 0.053105 \cdot S^{0.5} \cdot T]$	Dickson, 1990.
Si(OH) ₄	$K_{si} = \text{Exp} [(-8904.2/T) + 117.385 - 19.334 \cdot \log T + ((-458.79/T) + 3.5913) \cdot I^{0.5} + (188.74/T - 1.5998) \cdot I + (-12.1652/T + 0.07871) \cdot I^2 + \log(1 - 0.001005 \cdot S)]$	DOE, 1994.
NH ₃	$K_N = 10^{-9.3}$	Dickson, 1981.
H ₃ PO ₄	$K_{1,P} = \text{Exp} [-4576.752/T + 115.525 - 18.453 \cdot \log T + (-106.736/T + 0.69171) \cdot S^{0.5} + (-0,65643/T - 0,01844) \cdot S]$ $K_{2,P} = \text{Exp} [-8814.715/T + 172.0883 - 27.927 \cdot \log T + (-160.340/T + 1.3566) \cdot S^{0.5} + (0,37335/T - 0,05778) \cdot S]$ $K_{3,P} = \text{Exp} [-3070.75/T - 18.141 + (17.27039/T + 2.81197) \cdot S^{0.5} + (-44.99486/T - 0,09984) \cdot S]$	DOE, 1994.
H ₂ S	$K_{1,Su} = 10^{[-(-98.08 + 5765.4/T + (15.0455 \cdot \log T) - (0.157 \cdot S^{0.5}) + (0.135 \cdot S)]}$ $K_{2,Su} = 10^{(-17.1)}$	Giggenbach, 1971.
H ₂ O	$K_W = \text{Exp} [-13847.26/T + 148.9652 - 23.6521 \cdot \log T + (118.67/T - 5.977 + 1.0495 \cdot \log T) \cdot S^{0.5} - 0.01615 \cdot S]$	DOE, 1994.

En la figura 3.6. se muestra, a modo de ejemplo, una curva de valoración típica de agua de mar y la forma en que se obtienen los puntos de equivalencia mediante la aplicación de las funciones de Gran. Para la formulación de la primera función de Gran se ha asumido un valor arbitrario del pH de 7.25 para definir el carácter aceptor o donador de protones con respecto al primer punto de equivalencia, así como para determinar cuáles son las especies que constituyen el nivel cero de protones. Así, la primera función de Gran puede expresarse como:

$$F_1 = (v_0 + v) \left([H^+] + [CO_2] + [HSO_4^-] + [HF] + 2[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [H_2S] - [CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [PO_4^{3-}] - [S^{2-}] - [OH^-] \right) \quad (3.28)$$

donde v_0 es el volumen de muestra y v el volumen de ácido añadido. La evolución de las concentraciones de las distintas especies a lo largo de la valoración se ha obtenido a partir de las concentraciones analíticas y de las correspondientes constantes de disociación recogidas en DOE (1994) (Tabla 3.6.). En el caso de borato, fluoruro y sulfato, las concentraciones totales se han obtenido a partir de la salinidad (Tabla 3.7.). En los sistemas estuáricos se ha supuesto un comportamiento conservativo.

Para las muestras de agua de mar, las valoraciones se realizaron con HCl 0.1 M en NaCl 0.7 M, y para las de aguas estuáricas no se añadió la sal. En este último caso el programa de cálculo utilizado tiene en cuenta el efecto de la dilución a lo largo de la valoración.

Tabla 3.7. Ecuaciones a partir de las cuales se han obtenido las concentraciones totales de borato, fluoruro y sulfato en función de la salinidad (S). Tabla adaptada de DOE (1994).

Especie	Ecuación	Referencia
Borato	$(0.000232 / 10.811) \cdot (S / 1.80655)$	Uppstrom (1974)
Fluoruro	$(0.000067 / 18.998) \cdot (S / 1.80655)$	Riley (1965)
Sulfato	$(0.14 / 96.062) \cdot (S / 1.80655)$	Morris y Riley (1966)

Para la obtención del segundo punto de equivalencia de la valoración se ha utilizado el criterio propuesto por Dickson (1981). De esta forma, la segunda función de Gran se puede formular como:

$$F_2 = (v_0 + v) \left([H^+] + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] - [HS^-] - 2[S^{2-}] - [OH^-] \right) \quad (3.29)$$

A partir de los volúmenes de equivalencia obtenidos mediante la aplicación de estas funciones de Gran para una concentración de carbono inorgánico igual a cero, se estima un valor inicial de la concentración de carbono inorgánico, y a partir del segundo volumen de equivalencia se calcula la alcalinidad total. Los valores finales de la concentración de carbono inorgánico y el potencial estándar aparente del electrodo se obtienen como parámetros de ajuste tras sucesivas aplicaciones de las funciones de Gran.

En un ciclo más interno se optimiza el valor obtenido para la concentración de carbono inorgánico de forma que:

$$CID = \left(A_T - [B(OH)_4^-]_0 - [SiO(OH)_3^-]_0 - [NH_3]_0 - [HPO_4^{2-}]_0 - 2[PO_4^{3-}]_0 - [HS^-]_0 - 2[S^{2-}]_0 - [OH^-]_0 + [H^+]_0 + [HSO_4^-]_0 + [HF]_0 + 2[H_3PO_4]_0 \right) \cdot \left[\frac{K_1[H^+]_0 + 2K_1K_2}{([H^+]_0^2 + K_1[H^+]_0 + K_1K_2)} \right]^{-1} \quad (3.30)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de disociación del ácido carbónico (Roy et al., 1993), y el subíndice 0 hace referencia a las concentraciones de las distintas especies en las condiciones iniciales de la muestra. La concentración de carbono inorgánico así obtenida se incluye de nuevo en las funciones de Gran hasta que la diferencia entre un cálculo y el anterior sea igual o inferior a $0,1 \mu M$.

Una vez que converge la condición anterior, en un ciclo más externo se optimiza el valor de E_0' , aplicando la ecuación de Nernst (3.31) para potenciales comprendidos entre 220 y 280 mV.

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln [H^+] \quad (3.31)$$

donde E_0' es el potencial estándar aparente del electrodo, que incluye el potencial de unión líquida, R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday, T es la temperatura en la escala absoluta y $[H^+]$ la concentración de protones libres.

Inicialmente se parte de un valor de E_0' de 400 mV, que es un valor típico para los electrodos combinados de vidrio que se han utilizado. En esta parte de la curva ácida de valoración puede calcularse la cantidad de protones libres en la disolución a partir del exceso de ácido añadido con respecto al segundo punto de equivalencia, teniendo en cuenta la cantidad de protones asociados al F^- , SO_4^{2-} y $H_2PO_4^-$.

$$[H^+]_{\text{libre}} = \frac{v M_T - v_0 A_T}{v_0 + v} - ([HSO_4^-] - [HSO_4^-]_e) - ([HF] - [HF]_e) - ([H_3PO_4] - [H_3PO_4]_e) \quad (3.32)$$

De esta forma, el potencial estándar aparente del electrodo puede obtenerse a partir de una regresión del potencial con respecto al $\ln [H^+]_{\text{libre}}$ (Fig. 3.6.c).

Una vez obtenido el valor final de E_0' , se utiliza junto con el valor del segundo punto de equivalencia, para obtener la especiación completa del carbono inorgánico. El hecho de que el primer punto de equivalencia no se emplee para la especiación final se debe a que la primera función de Gran presenta una correlación inferior con el volumen de ácido añadido (Fig. 3.6.c) que cuando se aplica la segunda función de Gran. Este hecho se encuentra relacionado con el mayor grado de incertidumbre que actualmente tienen asociado los valores de la primera constante de disociación del ácido carbónico (DeValls y Dickson, 2000), así como a la dificultad para establecer los niveles cero de protones para algunos sistemas como el fosfato.

El análisis se realizó a temperatura constante usando una celda abierta termostatzada. Para comprobar la exactitud del método se utilizó material de referencia de carbono inorgánico proporcionado por el Dr. Andrew Dickson del Scripps Institution of Oceanography (Batch #33). El análisis de 6 muestras da como resultado un valor medio de $2010.6 \pm 2.9 \mu\text{M}$ de carbono inorgánico para un valor certificado de $2009.85 \pm 0.85 \mu\text{M}$. Esta exactitud y precisión es suficiente para el cálculo de flujos bentónicos, ya que existen variaciones generalmente superiores a $100 \mu\text{M}$ durante el fondeo de las cámaras bentónicas.

4. DIAGÉNESIS DE LA MATERIA ORGÁNICA EN SISTEMAS COSTEROS

4.1. ANTECEDENTES

Las zonas costeras, aunque constituyen sólo un 7 % de la superficie de los océanos, son las áreas más activas geoquímica y biológicamente de la biosfera, e intercambian importantes cantidades de materia y energía con el océano abierto (Gattuso et al., 1998). Reciben importantes cantidades de materia orgánica, fundamentalmente a través de los ríos, incorporándose a estos sistemas alrededor del 90% de estos aportes continentales (Gibbs, 1981). Además, en los sistemas litorales se registra más del 20% de la productividad primaria oceánica (Wollast, 1998). Toda esta materia orgánica -alóctona y autóctona- sedimenta muy rápidamente (Suess, 1980; Wollast, 1991; Canfield, 1993c) y es degradada por distintos microorganismos fundamentalmente en el sedimento. Esta conversión de carbono orgánico en inorgánico es uno de los principales procesos que determinan el ciclo del carbono inorgánico en los sistemas litorales.

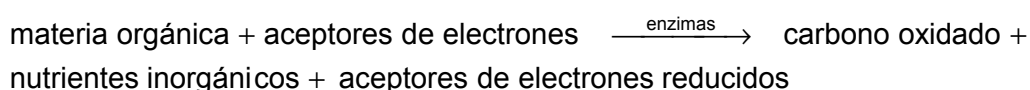
Berner (1982) estima que en torno al 90% de la materia orgánica que accede a los sedimentos costeros se degrada, y el 10% restante queda preservada. Por esta razón, la concentración de carbono orgánico en sedimentos ya consolidados varía típicamente entre 1 un 3%. Por el contrario, el contenido de carbono orgánico en los sedimentos superficiales presentan un intervalo de variación mucho más amplio en las zonas costeras. Sus valores no sólo dependen del tipo y cantidad de materia orgánica que accede a estas zonas, sino también se encuentran condicionados por otros muchos factores (profundidad de la columna de agua, actividad fitoplanctónica, concentración de oxígeno en el agua sobrenadante, granulometría, etc.). Para algunos sistemas se han descrito importantes variaciones estacionales: Así por ejemplo, en Young Sound (Noreste de Groenlandia) el contenido de CO apenas varia a lo largo del año y permanece prácticamente constante (1.3 %) en los primeros 15 cm del sedimento (Rysgaard et al., 1998); mientras que, por el contrario, Cutter y Velinsky (1988) encontraron unos valores superficiales elevados (8.32%) y una alta variabilidad espaciotemporal en una marisma de Delaware (USA).

La deposición continua de materia orgánica procedente de la columna de agua hace que la capa superficial del sedimento esté en un estado de desequilibrio químico. La

degradación del detritus orgánico depositado da lugar a la creación de gradientes verticales de las propiedades biológicas y químicas que controlan el intercambio de especies con la columna de agua y con los sedimentos profundos. Esta degradación consiste en un amplio número de reacciones enzimáticas llevadas a cabo por diferentes tipos de microorganismos que utilizan a la materia orgánica como fuente de energía.

La cinética y los productos de descomposición de la materia orgánica dependen de distintos factores como la cantidad y composición de los sustratos orgánicos, las concentraciones de los aceptores de electrones, la estructura y dinámica de las poblaciones microbianas, y determinadas propiedades fisicoquímicas del medio (potencial redox, temperatura, pH, etc.

El conjunto de reacciones de degradación de la materia orgánica se puede esquematizar por medio de la siguiente ecuación:



A pesar de su simplicidad, esta ecuación incluye un elevado número de procesos enzimáticos cuyo desarrollo depende de la complejidad de la fisiología y la dinámica de las poblaciones de microorganismos que participan en ella.

4.1.1. Procesos que intervienen en la mineralización de la materia orgánica.

Una vez que la materia orgánica se incorpora al sedimento, el suministro de oxígeno, que es el principal aceptor de electrones utilizado por los microorganismos para su oxidación, queda limitado por el proceso de difusión a través de la interfase agua-sedimento (Klump y Martens, 1983). Bajo estas condiciones, la degradación se produce mediante una secuencia de reacciones diagenéticas, que compiten entre sí en función de las respectivas variaciones de los valores de energía libre que ocasionan en el medio (Froelich et al., 1979; Berner, 1980). En la tabla 4.1. se encuentran ordenadas las principales reacciones de oxidación de la materia orgánica en función de la variación de la energía libre de Gibb. La degradación aerobia es la reacción de oxidación más

energética y se produce en la zona más superficial de los sedimentos. Cuando el oxígeno es consumido, tienen lugar otras reacciones en condiciones anaerobias como la desnitrificación, la reducción de los óxidos de Mn y así sucesivamente, hasta la metanogénesis, que constituye el proceso metabólico de mineralización de la materia orgánica menos favorecido termodinámicamente. La progresión hacia reacciones que liberan una menor energía lleva asociada una disminución del Eh en el sedimento, es decir, una transición a condiciones más reductoras. Esto implica que la descomposición de la materia orgánica no ocurrirá hasta que el Eh del sedimento sea lo suficientemente pequeño para que las reacciones particulares estén favorecidas termodinámicamente (Froelich et al., 1979).

Además de ser empleados en la oxidación de la materia orgánica, los aceptores de electrones pueden ser utilizados en la reoxidación de metabolitos en estado reducido que provienen de las propias reacciones de diagénesis (hierro y manganeso reducidos, sulfuro, metano, así como amonio). Cada especie reducida puede ser oxidada potencialmente por un aceptor de electrones con un potencial redox mayor (ver secuencia mostrada en la tabla 4.1.). La reoxidación es una parte esencial de los ciclos del manganeso, hierro y azufre en el sedimento, donde aproximadamente el 90% o más de las especies que se han reducido durante la mineralización son recicladas (Jørgensen, 1982; Canfield et al., 1993b; Thamdrup et al., 1994)

Tabla 4.1. Metabolitos producidos y variaciones de energía libre asociadas a las principales reacciones de diagénesis de la materia orgánica.

Reacciones	ΔG° (KJ · mol ⁻¹ de CH ₂ O)
Degradación aeróbica $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-475
Nitratorreducción y desnitrificación $5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 5\text{HCO}_3^- + 2\text{N}_2 + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	-448
Reducción de óxidos de Mn $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{OH}^-$	-349
Reducción de óxidos de Fe $\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + 4\text{Fe}^{2+} + 7\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-114
Sulfatorreducción $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + 2\text{HS}^-$	-77
Metanogénesis $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	-58

En la tabla 4.1. se aprecia como en todos los procesos diagenéticos se produce la liberación de carbono inorgánico al agua intersticial.

En los sedimentos de los sistemas costeros la escala de profundidades donde se producen cada uno de estos procesos puede ir desde milímetros (degradación aerobia, nitratorreducción y desnitrificación), a centímetros (reducción de óxidos de Mn y Fe) y hasta a metros (sulfatorreducción) (Jørgensen, 1998).

Si se observa la diferencia en las variaciones de la energía libre para estos procesos, cabría esperar que se desarrollan siguiendo una secuencia similar, y existiendo por tanto, una clara estratificación de estas reacciones en los sedimentos marinos. No obstante, la gran heterogeneidad de los sedimentos costeros, así como la complejidad de las interacciones microbianas, hacen posible la alteración de esta secuencia, e incluso la coexistencia de distintas reacciones diagenéticas a una misma profundidad del sedimento. En este sentido, Canfield y Des Marais (1991) encontraron altas velocidades de sulfatorreducción en una zona aerobia de tapices microbianos dominada por la cianobacteria *Microcoleus chtholoplastes*, y Jørgensen y Bak (1991) también detectaron sulfatorreducción en la zona aerobia de los sedimentos de un margen continental típicamente no fotosintético.

Cuantitativamente, el oxígeno es el aceptor de electrones más importante en la mineralización bentónica. La respiración aerobia domina la degradación del carbono orgánico en sedimentos del océano abierto con zonas profundas ricas en oxígeno y se ha estimado que es la responsable del 50% de la oxidación de carbono en sedimentos costeros (Jørgensen, 1983). Smith y Hinga (1983) y Jørgensen (1983) han establecido una fuerte dependencia de la respiración aerobia con la profundidad de la columna de agua, encontrando que la velocidad de este proceso disminuye en progresión desde sedimentos de zonas poco profundas a los sistemas pelágicos. Usando la relación entre la respiración aerobia y la profundidad, Jørgensen (1983) estima una utilización de $527 \cdot 10^9$ moles d^{-1} de O_2 en la oxidación del carbono en los fondos oceánicos. Esta cantidad supone alrededor del 8% de la producción primaria total oceánica. Por otra parte, la intensidad de la degradación aerobia parece condicionada por la disponibilidad de oxígeno en la proximidades del fondo (Emerson, 1985; Jahnke et al., 1990).

Además, el oxígeno presente en los sedimentos costeros se consume en la oxidación de otras sustancias reducidas, fundamentalmente de sulfuros y, en menor medida, de hierro, manganeso y amonio (Aller, 1990; Canfield, 1993c; Thamdrup y Canfield, 1996).

Christensen y Rowe (1984) estimaron que la nitrificación puede llegar a consumir hasta un 35% del oxígeno presente en sedimentos pelágicos, mientras que en sedimentos costeros, Nedwell et al. (1983) encontraron que la nitrificación sólo requiere un 5% del oxígeno, y que es inhibida con el aumento de la temperatura y los aportes de materia orgánica. En ecosistemas litorales, la nitrificación está probablemente limitada a la zona de penetración de oxígeno, aunque se encuentren bacterias nitrificantes a mayores profundidades y en condiciones anóxicas (Heuriksen et al., 1981).

Se han realizado numerosos estudios sobre la reducción de NO_3^- en sedimentos costeros. Los resultados obtenidos muestran generalmente una importancia pequeña (<11%) de este proceso en la degradación de carbono orgánico (Sorensen et al., 1979; Jørgensen, 1983; Canfield et al., 1993a). Esta contribución se hace mayor cuando la concentración de oxígeno es baja y/o existe una elevada cantidad de nitrato en el agua sobrenadante (Canfield, 1993c). De hecho, en sedimentos costeros de Dinamarca, donde la concentración de nitrato en la columna de agua era superior a $250 \mu\text{M}$ y con niveles de oxígeno próximos a la saturación, la desnitrificación oxida la misma cantidad de carbono, e incluso más, que la respiración aerobia (Jørgensen y Sørensen, 1985). En este mismo estudio se estimó que un 8% del flujo total de electrones implicado en la oxidación de la materia orgánica es debido a la nitratorreducción y la desnitrificación. En otras zonas, como ocurre en las costas árticas, la desnitrificación y nitratorreducción sólo oxidan entre 3-4 % de la materia orgánica (Rysgaard et al., 1998; Kostka et al., 1999).

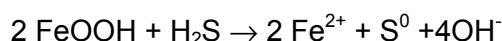
Al igual que la respiración aerobia, la velocidad de desnitrificación presenta un intervalo de variación muy amplio en los sedimentos marinos. En este sentido, se han descrito desde valores bajos en torno a $1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Bender y Heggie, 1984) en sedimentos del océano profundo y sobre $10 \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en sedimentos costeros (Seitzinger, 1988). En estudios realizados por Jørgensen (1983) y Christensen et al. (1987) estiman que la desnitrificación puede oxidar entre $12\text{-}16 \cdot 10^9$ moles d^{-1} de carbono orgánico en los sedimentos marinos. Posteriores medidas realizadas por Devol (1991) en las costas de Washington, sugieren que las velocidades de desnitrificación medidas con anterioridad en los sedimentos costeros se encuentran subestimadas.

La contribución de la reducción de los óxidos de hierro y manganeso a la oxidación del carbono orgánico no se encuentra en la actualidad bien establecida. Las estimaciones que se han realizado a partir de los gradientes de Mn^{2+} y Fe^{2+} en el agua intersticial indican que estos procesos tienen poca importancia (Reimers et al., 1992). Sin embargo, cada vez se están realizando más trabajos basados en el estudio *in situ* de la velocidad de reducción de óxidos de Mn y Fe en los que se pone de manifiesto la importancia de estos mecanismos (Aller, 1990; 1996; Canfield, 1993 a, b; Thamdrup et al., 1994. Thamdrup y Canfield, 1996; Rysgaard et al., 1998; Kostka et al., 1999; Thamdrup et al., 2000). En un estudio reciente de Thamdrup (2000), se establece que la contribución de la reducción de Fe a la oxidación de carbono orgánico varía desde 0 a más del 50%, con un valor medio de un 17% para un amplio número de sedimentos de márgenes continentales. Ésta contribución es similar a la de la respiración de oxígeno, y sólo es sobrepasada significativamente por la sulfatorreducción. Sin embargo, la contribución del Mn a la oxidación del carbono es menor ($< 10\%$), salvo algunas excepciones. Así por ejemplo, Aller (1990) encontró que en sedimentos ricos en óxidos de manganeso de la cuenca de Panamá, la reducción de Mn dominaba la mineralización de carbono y Canfield et al. (1993a) en un estudio realizado en las costas danesas y noruegas, encontraron que en dos de ellas la reducción de hierro supone entre un 44 y 69% de la capacidad de oxidación anaerobia del sedimento, mientras que en el tercero la mineralización se producía fundamentalmente por la reducción de manganeso. Thamdrup et al. (2000) comprobaron en el Mar Negro que la reducción de manganeso era el mecanismo responsable de la degradación de la materia orgánica en el primer centímetro de sedimento, a partir del cual era la sulfatorreducción el proceso dominante. Estas altas contribuciones del Mn a la mineralización de la materia orgánica se deben en gran parte a la fuerte bioturbación, que mezcla los óxidos y la materia orgánica en las capas anóxicas del sedimento, y al alto contenido de óxidos de Mn. En otras zonas como los sedimentos del margen continental de la bahía Concepción (Chile), (Thamdrup y Canfield, 1996) y en sedimentos de las costas árticas (Rysgaard et al., 1998; Kostka et al., 1999), la reducción bacteriana del Fe es el segundo mecanismo más importante en la oxidación de la materia orgánica vía anaerobia, después de la sulfatorreducción. En los sedimentos de bahía Concepción, por ejemplo, el Fe llega a oxidar entre el 12-29% de la materia orgánica total

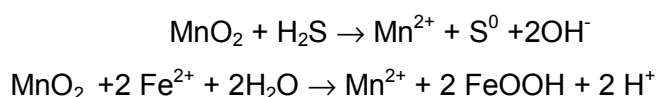
Los óxidos de Fe y Mn pueden contribuir indirectamente a la mineralización de la materia orgánica, pues pueden actuar como oxidantes de los sulfuros formados a partir de la sulfatorreducción (Canfield, 1993b; Aller, 1994; Thamdrup et al., 1994). Esta oxidación se

produce siempre que haya suficiente óxidos metálicos en el sedimento (King, 1990). A su vez, los óxidos de Mn pueden actuar oxidando al Fe reducido (Lovley y Phillips, 1988; Schippers y Jørgensen, 2001). Las reacciones que se producen pueden esquematizarse como:

a) Reducción de óxidos de Fe en presencia de H₂S:



b) Reducción de óxidos de Mn en presencia de H₂S y Fe:



A partir de estas reacciones se infiere como estos procesos de degradación están interrelacionados, lo que hace muy complejo cuantificar por separado cada una de estas vías de degradación de la materia orgánica.

La sulfatorreducción es considerada uno de los principales procesos que conducen a la mineralización de la materia orgánica (Martens y Klump, 1984). La velocidad con que se produce la sulfatorreducción en el medio marino es muy variable (Goldhaber y Kaplan, 1975), y parece estar limitada por la disponibilidad de la materia orgánica lábil en los sedimentos (Westrich y Berner, 1984). En ecosistemas litorales, el sulfato es capaz de degradar entre el 10-90% de la materia orgánica presente (Jørgensen, 1982; Canfield, 1993c). En la tabla 4.2. se muestran varios ejemplos de los porcentajes de materia orgánica que es degradada por sulfatorreducción en diferentes zonas costeras.

Considerando las concentraciones normales de oxígeno y sulfato en los ecosistemas litorales, la sulfatorreducción podría oxidar, de forma potencial, unas 200 veces más materia orgánica que el oxígeno (Crill y Martens, 1987). Aunque la concentración de sulfato no limita generalmente la sulfatorreducción (Sorensen et al., 1979), en sedimentos con suficiente cantidad de materia orgánica, la sulfatorreducción puede conducir a la desaparición total del sulfato (Martens y Klump, 1984). En estuarios, donde existe una gradación espacial de la salinidad, la sulfatorreducción depende de la concentración de sulfato en el agua sobrenadante y pueden adquirir una mayor importancia otras vías de

degradación de la materia orgánica, como la nitratorreducción (Jørgensen y Sørensen, 1985).

Tabla 4.2. Porcentaje de la materia orgánica del sedimento que es mineralizada por sulfatorreducción en distintos ecosistemas marinos.

Lugar	Oxidación de materia orgánica (%)	Referencia
Canal de Long Island	36	Aller y Yingst, 1980
Costas danesas	19 - 27	Jørgensen y Sørensen, 1985
Golfo de St. Lawrence	5 - 26	Edenborn et al., 1987
Islas Orkney	21	Nedwell, 1989
Golfo Dulce (Costa Rica)	50- 100	Thamdrup et al., 1996
Bahía Concepción (Chile)	55 - 73	Thamdrup y Canfield, 1996
Young Sound (NE Groenlandia)	33	Rysgaard et al., 1998
Costas árticas	58 - 92	Kostka et al., 1999
Young Sound (NE Groenlandia)	33 - 57	Glud et al., 2000

El H_2S formado por la reducción de sulfato en los sedimentos puede oxidarse en la zona aerobia o por la acción de los óxidos de Fe y Mn (Canfield, 1993b; Aller, 1994; Thamdrup et al., 1994), utilizarse en la formación de pirita o perderse formando parte de burbujas de SH_2 (Berner y Westrich, 1985). Goldhaber et al. (1977) consideran que la principal consecuencia de la sulfatorreducción en el medio marino, es la transformación del SO_4^{2-} contenido en el agua de mar a sulfuro de hierro en los sedimentos.

La difusión de SO_4^{2-} desde el agua sobrenadante es insuficiente para sostener las velocidades de sulfatorreducción que se han medido en los sedimentos, lo que pone de manifiesto la importancia de otros mecanismos de transporte, como la acción de la macrofauna bentónica (Christensen et al., 1984). Berner y Westrich (1985) también señalan a la bioturbación como un proceso necesario para sostener las altas velocidades de sulfatorreducción que detectaron, ya que es capaz de producir un aporte de materia orgánica lábil a zonas relativamente profundas en el sedimento. Sin embargo, altas velocidades de generación de sulfuros limitan la movilidad de los organismos bentónicos, pudiéndose inhibir la oxigenación que se produce por la bioturbación. Los sedimentos de la bahía Cape Lookout (Carolina del Norte, USA) constituyen un ejemplo extremo de altas velocidades de sulfatorreducción (Canfield, 1989b) y altas retenciones de azufre reducido en sedimentos costeros por su asociación con Fe.

A medida que se agota el SO_4^{2-} , existe una transición gradual desde la zona de sulfatorreducción a la de metanogénesis (Jørgensen y Sørensen, 1985). Ambos procesos se encuentran relacionados, ya que el metano formado se difunde y es oxidado en la parte inferior de la zona de sulfatorreducción (Martens y Berner, 1977), según la reacción:



Este fenómeno explica la aparición de un segundo máximo en los perfiles verticales de la velocidad de sulfatorreducción (Crill y Martens, 1987). Murray et al. (1978) encuentran que las variaciones del contenido de carbono orgánico en los sedimentos son insuficientes para explicar las disminuciones de SO_4^{2-} , proponiendo que éste debe de consumirse también por reacción con el metano. A este respecto, Martens y Klump (1984) indican que un $32 \pm 16\%$ de la utilización del sulfato se debe a la oxidación del metano en sedimentos de una bahía de Carolina del Norte (USA).

La sulfatorreducción inhibe a la metanogénesis, ya que ambos procesos compiten por los mismos sustratos (Jørgensen, 1982), de forma que el CH_4 se forma una vez que el SO_4^{2-} ha sido consumido (Martens y Berner, 1977). El metano se puede formar mediante la fermentación de la materia orgánica o por la reducción del CO_2 (Martens y Berner, 1977). La zona de producción de CH_4 se caracteriza porque la velocidad de producción de NH_4^+ es inferior a la que se detecta en la zona de sulfatorreducción (Murray et al., 1978). Por otra parte, la estacionalidad con que se produce la metanogénesis se pone de manifiesto por la variación de la profundidad en la que el CH_4 alcanza valores de saturación. Martens y Klump (1984) encuentran que esta profundidad pasa de ser 8-10 cm en verano a 30 cm en invierno.

En la mayoría de los sedimentos marinos el metano formado es consumido completamente en el sedimento por procesos de degradación anaerobia que apenas se conocen, y que están aparentemente unidos a la sulfatorreducción (Martens y Berner, 1974; Reeburgh, 1980; Iversen y Jørgensen, 1985). En sedimentos de sistemas poco profundos, donde la deposición de materia orgánica es alta, los sulfatos desaparecen cerca de la interfase agua-sedimento (10-20 cm) y el metano puede escapar parcialmente del sedimento (Martens y Klump, 1984). Entre los mecanismos de fuga se incluye la emisión de burbujas y la difusión, siempre que esta última tenga mayor velocidad que la oxidación del metano (Canfield, 1993c). Sin embargo, en los sedimentos de sistemas

continentales, la baja concentración de sulfato hace que la metanogénesis sea la responsable del 20-90% de la descomposición orgánica (Capone y Kiene, 1988).

4.1.2. Factores que afectan a la mineralización de la materia orgánica.

La velocidad de la mineralización de la materia orgánica depende de un elevado número de factores, entre los que se puede destacar la velocidad de sedimentación, la composición del sedimento, la cantidad y tipo de la materia orgánica que accede al sedimento, la cantidad de los diferentes aceptores de electrones, la competencia entre los microorganismos que intervienen en la degradación y las características ambientales de cada zona concreta.

La velocidad de sedimentación de la materia orgánica es muy variable y depende, entre otros factores, de la profundidad de la columna de agua, de las condiciones hidrodinámicas y de la productividad primaria de la zona. Suess (1980) describe una relación directa entre la fracción de la materia orgánica que se deposita en los sedimentos y la profundidad de la columna de agua y estima que en sedimentos profundos se deposita sólo el 1% de la materia orgánica que accede a la zona fótica, mientras que en sedimentos costeros esta fracción puede alcanzar valores de hasta un 80%.

La distribución espacial con la que se producen los procesos de mineralización en los ecosistemas litorales está muy relacionada con la variación que sufre la porosidad del sedimento. Existe una relación inversa entre la capacidad de retención de la materia orgánica por el sedimento y el tamaño de las partículas que lo componen (Dale, 1974). Si se tiene en cuenta que la materia orgánica constituye el sustrato sobre el que actúan los microorganismos bentónicos, se explica el aumento de la biomasa bacteriana a medida que disminuye la superficie específica del grano del sedimento (Meyer-Reil, 1987).

Aller y Yingst (1980) observaron que tanto el número de bacterias como su actividad metabólica decrecen a medida que aumenta la profundidad en el sedimento, y relacionaron este hecho con una disminución de la materia orgánica lábil. En lo que respecta a la distribución vertical de las bacterias en sedimentos óxicos y anóxicos, Price

(1976) ha encontrado que entre un 82% y un 97% de las poblaciones bacterianas están acumuladas en zona más superficial (0-2.5 cm).

Como consecuencia de la competitividad de los microorganismos implicados en estas reacciones por los sustratos orgánicos reducidos, en zonas concretas del sedimento hay un predominio de unas reacciones diagenéticas sobre las otras (e.g. Lovley y Phillips, 1987). Por ejemplo, cuando abundan los óxidos de hierro amorfos, las bacterias reductoras de Fe pueden competir con las sulfatorreductoras por el H_2 y acetato (Lovley y Phillips, 1987). Este fenómeno también ha sido descrito en sedimentos de las costas Danesas, del delta del Mississippi y de Long Island Sound (Canfield, 1989b). Sin embargo, no parece que ocurra la inhibición completa de la sulfatorreducción por reductores de hierro en sedimentos ricos en materia orgánica.

Los procesos de degradación de la materia orgánica mediados por microorganismos presentan una gran dependencia estacional con la temperatura (Aller, 1980a; Aller y Benninger, 1981; Klump y Martens, 1981; Ederfield et al., 1981). Nedwell y Floodgate (1972) sugirieron que la sulfatorreducción es más sensible a la temperatura que el resto de los procesos de degradación de la materia orgánica. Observaciones realizadas en áreas marinas costeras con grandes variaciones en la temperatura del agua del fondo, han revelado que las temperaturas bajas tienden a disminuir la actividad microbiana (Pomeroy y Deibel, 1986; Thamdrup et al., 1998). Sin embargo, recientes investigaciones han apuntado que la eficiencia y la velocidad de mineralización bentónica en sedimentos permanentemente fríos (Nedwell et al., 1993; Rysgaard et al., 1996; Glud et al., 1998, Kostka et al., 1999) pueden ser tan altas como las obtenidas en sedimentos templados y tropicales (Thamdrup et al., 1996), y que las comunidades microbianas de sedimentos fríos expuestos a una deposición de carbono relativamente alta, parecen responder más al aporte o disponibilidad de la materia orgánica que a la temperatura del agua (Kostka et al., 1999).

4.1.3. Degradación de la materia orgánica en zonas costeras

La materia orgánica aportada a las zonas costeras sedimenta rápidamente, y es degradada por procesos aerobios y anaerobios, produciéndose importantes flujos de

carbono inorgánico a través de la interfase agua-sedimento. La materia orgánica lábil se degrada a gran velocidad en la interfase agua-sedimento por procesos aerobios, mientras que el material más refractario experimenta procesos de descomposición anaerobia a mayores profundidades, quedando sólo una pequeña parte (alrededor del 10%) preservada en los sedimentos (Berner, 1982). Sin embargo, hay zonas como en Young Sound (costa ártica), donde gran parte del carbono orgánico que llega al sedimento (38%) se queda almacenado debido a una degradación incompleta de la materia orgánica (Kostka et al., 1999).

En sedimentos costeros y estuáricos ricos en materia orgánica, la degradación aerobia y la sulfatorreducción son los principales procesos de oxidación de la materia orgánica (Jørgensen, 1982; Canfield, 1989b). En la parte más profunda de la zona óxica se produce la oxidación del sulfuro que procede de la sulfatorreducción realizada a profundidades mayores en el sedimento, pudiendo consumir gran parte del oxígeno aportado por el agua sobrenadante. Jørgensen (1982) estima que un 90% del H_2S producido se oxida en las capas óxicas, consumiendo hasta un 50% del oxígeno presente. Este mismo porcentaje de consumo de oxígeno fue encontrado por Andersen y Hargrave (1984) en la bahía de Cobequid (Nueva Escocia), y Chanton et al. (1987) comprobaron en sedimentos de la bahía Cape Lookout (Carolina del Norte, USA), que la oxidación de sulfuro suponía más del 80% del consumo de oxígeno. Canfield et al. (1993a) en un estudio realizado en las costas danesas y noruegas concluyeron que en estas zonas la mayoría del oxígeno era utilizado para oxidar las especies inorgánicas reducidas y no el carbono orgánico. Anteriormente, Revsbech et al. (1983) encontraron que el O_2 y HS^- coexisten en una lámina de sólo 0.25 mm de espesor, y que la rapidez con que se produce la oxidación de sulfuro sugiere la mediación biológica en este proceso. Para sedimentos de una laguna costera, estimaron que los sulfuros consumían entre un 16 y un 50% del oxígeno presente, dependiendo de las condiciones de iluminación.

Existen importantes diferencias en la mineralización de la materia orgánica de unas zonas costeras a otras, debido a las grandes diferencias geomorfológicas y biológicas que presentan, así como al tipo de materia orgánica que accede al sedimento, a la velocidad de acumulación de ésta y a la intensidad relativa de los procesos de descomposición (Boudreau et al., 1998). Por ejemplo, en la bahía Cape Lookout (Carolina del Norte, USA) los procesos que dominan la degradación de la materia orgánica son la

sulfatorreducción y la metanogénesis, en la bahía de Kiel la respiración aerobia es la que tiene más importancia (Martens, 1993), mientras que en Yound Sound (NE de Groenlandia) la respiración aerobia es la responsable del 30% de la degradación total y la reducción de sulfato y hierro del 70% restante (Glud et al., 2000). Sin embargo, en algunos sedimentos costeros más de la mitad de la materia orgánica es descompuesta por sulfatorreducción y nitratorreducción.

La importancia relativa de la oxidación aeróbica y la sulfatorreducción en la oxidación de la materia orgánica en los sistemas depende en gran medida de la velocidad de sedimentación. Cuando el sistema posee tasas de sedimentación bajas, la materia orgánica permanece más tiempo en la zona óxica del sedimento, y la oxidación aerobia adquiere una mayor contribución en su degradación (Murray y Kuivila, 1990). Como caso extremo de baja tasa de sedimentación, en los sedimentos del fondo oceánico, la degradación aerobia oxida entre 100 y 1000 veces más carbono orgánico que la sulfatorreducción (Canfield, 1989b). Por el contrario, altas velocidades de sedimentación favorecen la oxidación anaerobia de la materia orgánica. Por otra parte, en sedimentos euxínicos (tipo del Mar Negro) no se produce respiración óxica (tampoco se produce desnitrificación) y casi toda la materia orgánica es degradada por sulfatorreducción.

En la actualidad, la velocidad de sedimentación en las zonas costeras es probablemente dos veces más alta que en épocas preindustriales, debido al aumento de la erosión continental resultante de la deforestación y a los cambios en las prácticas agrícolas. Esto ha dado lugar a un aumento en la velocidad de almacenamiento de carbono en los sedimentos litorales (Wollast, 1991). De hecho, Berner (1982) comprobó que la velocidad de almacenamiento de carbono orgánico en las zonas costeras era unas 6 veces superior a la de sedimentos pelágicos. Todo esto conlleva a que los procesos diagenéticos en las zonas costeras tengan una mayor importancia en la liberación y regeneración de carbono inorgánico y nutrientes que los mismos procesos en sedimentos abisales (Boudreau et al., 1998).

Hay autores, como Canfield et al. (1993a), que opinan que la importancia de la degradación aerobia en la mayoría de los sistemas costeros ha sido sobrestimada, mientras que la reducción de óxidos metálicos (reducción de Fe y Mn) apenas ha sido considerada. De hecho, existen zonas como las costas árticas de los fiordos de Svalbarg y algunas zonas de las costas Noruegas, donde la reducción de Fe (10-26% de la

oxidación total del carbono) tiene más importancia que la respiración aerobia (5-14%) (Kostka et al., 1999).

4.1.4. Modelos diagenéticos de la materia orgánica

El agua intersticial constituye la vía de comunicación entre los sedimentos y el agua sobrenadante. Aunque la cantidad de agua intersticial en los sedimentos marinos es del orden de un 5% del agua de los océanos, su existencia asegura la continuidad de la fase acuosa, permitiendo la migración de especies químicas a través del sedimento, así como, su intercambio con la columna de agua (Lerman, 1975).

La transferencia de especies disueltas a través de la interfase agua-sedimento y el almacenamiento progresivo de elementos en el sedimento están controlados por un gran número de procesos hidrodinámicos, químicos y biológicos que tienen lugar en distancias que van desde milímetros hasta varios metros por debajo de la interfase agua-sedimento. Comparados con los sedimentos profundos (de 1 a 10 m), los sedimentos superficiales se comportan como un reactor biogeoquímico activo, en el cual tienen lugar simultáneamente reacciones microbianas, procesos de oxidación-reducción, reacciones de precipitación-disolución e intercambios de especies por adsorción-desorción. Estos procesos dan lugar a la aparición de acusados gradientes verticales de las propiedades químicas y biológicas (Jørgensen, 1983; Canfield, 1992).

Desde que Berner (1964) formuló un primer modelo diagenético para describir la sulfatorreducción en sedimentos marinos hasta la actualidad, se han propuesto numerosos modelos diagenéticos, que se caracterizan generalmente por un aumento de la complejidad de su formulación, y paralelamente, en la dificultad de su resolución analítica.

Ecuación diagenética general

La descripción cuantitativa de los procesos diagenéticos que ocurren en el sedimento está basada en el establecimiento de balances de masas. La conservación de la cantidad

de un constituyente sólido o disuelto viene dado, de la forma más general por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\sum \nabla \cdot J + \sum S + \sum R \quad (4.1)$$

donde C es la concentración del constituyente en el sedimento y t es el tiempo. $\partial C/\partial t$ es la derivada Euleriana, ∇J es la divergencia que producen distintos procesos de transporte locales en los flujos (e.g., advección del sedimento, difusión del agua intersticial, mezcla del sedimento), S cuantifica la influencia de fuentes o sumideros como consecuencia de procesos de transporte no locales (e.g. irrigación), y R es la velocidad de las distintas transformaciones que afectan a los constituyentes (e.g., reacciones químicas y bioquímicas, “decay” radioactivo entre otras).

La mayor parte de la información disponible sobre los procesos diagenéticos se basa en el estudio de los perfiles verticales de concentración en el sedimento. Por esta razón, la ecuación (4.1) se suele simplificar considerando que la distribución horizontal de las especies químicas es homogénea (Berner, 1974, 1976). Por otra parte, la velocidad de reacción en el sedimento suele ser mucho mayor que la velocidad de sedimentación y por tanto, los modelos diagenéticos adquieren una formulación unidimensional conocida como “ecuación diagenética general” que incluye el transporte de especies por difusión en el agua intersticial y los proceso de advección (Berner, 1980):

$$\frac{\partial \phi C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_s \phi \frac{\partial C}{\partial z} - \omega \phi C \right) + \phi \sum R \quad (4.2)$$

donde ϕ es la porosidad del sedimento, C es la concentración en el agua intersticial de la especie considerada, t es el tiempo, z es la profundidad, D_s es el coeficiente de difusión en el sedimento, ω es la velocidad de advección del sedimento y R es la velocidad de reacción.

Algunos autores, basándose en los perfiles verticales de la concentración de distintas especies en el agua intersticial, han sugerido algunas simplificaciones de la ecuación diagenética general. Berner (1974, 1976) considera que la variación de ϕ con la profundidad es poco importante, y también que la advección del agua intersticial es

despreciables ($\omega = 0$). Klump y Martens (1989) estiman que la utilización de modelos en los que la porosidad es constante producen errores inferiores al 4%. Por otra parte, si ϕ es constante, D_s se hace independiente de la profundidad (Aller, 1980a), y la ecuación diagenética toma la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial^2 z} + \Sigma R \quad (4.3)$$

Este tipo de ecuación ha sido empleada por numerosos autores para describir los perfiles verticales de distintas especies en el agua intersticial (e.g. Aller, 1980a; Jahnke et al., 1982; Emerson et al., 1984; Revsbech et al., 1986; Klump y Martens, 1989).

Los coeficientes de difusión en el sedimento pueden calcularse corrigiendo los coeficientes de difusión a dilución infinita (D^0) para las distintas especies con los valores de "tortuosidad" (θ) en el sedimento, obtenidos a través de medidas de resistividad eléctrica (Manheim, 1970; Manheim y Waterman, 1974; Krom y Berner, 1980). En este sentido, Berner (1980) propone la expresión:

$$D_s = D^0 / \theta^2 \quad (4.4)$$

En un estudio realizado por Sweert et al. (1991) en sedimentos de 16 lagos, encontraron la siguiente relación entre la tortuosidad y la porosidad: $\theta^2 = -0.73 \phi + 2.17$. Si se sustituye esta expresión en la ecuación (4.4) obtenemos la siguiente relación entre D_s y ϕ :

$$D_s = D^0 (-0.73 \phi + 2.17)^{-1} \quad (4.5)$$

En este mismo estudio se comprobó que la relación D^0/D_s no experimentaba importantes cambios con el aumento de la porosidad para los sedimentos estudiados; por ejemplo, para sedimentos con baja porosidad la media de esta relación era de 1.8 ± 0.1 y en los de alta porosidad de 1.5 ± 0.2 .

Puesto que la porosidad disminuye con la profundidad, existe una rápida disminución vertical de los coeficientes de difusión, fundamentalmente en los primeros centímetros del sedimento (Andrews y Bennett, 1981). Tanto en sedimentos arenosos como arcillosos,

los valores del coeficiente de difusión en la interfase agua-sedimento son del orden de un 74-87% de los encontrados en solución libre, y por lo tanto, mucho mayores que los utilizados habitualmente (Andrews y Brennett, 1981).

En la tabla 4.3. se muestran los valores de los coeficientes de difusión a dilución infinita de algunos iones en el agua de mar. Diversos autores han estudiado la influencia de la formación de pares iónicos sobre los valores de D^0 . Para el caso del sulfato, aproximadamente un 31% se encuentra como ion libre, un 50% como NaSO_4^- y un 19% como MgSO_4 (Lasaga, 1979). De esta forma, los coeficientes de difusión teniendo en cuenta la formación de pares iónicos son más bajos que los descritos en la tabla 4.3. (Klump y Martens, 1989). En el caso del bicarbonato el efecto es menor, ya que el 75% existe como HCO_3^- libre (Lasaga, 1979).

Tabla 4.3. Coeficientes de difusión a dilución infinita de distintos iones en el agua de mar. t es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

Especie	$D^0 (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) 10^{10}$	Referencia
HCO_3^-	$(0.257 t + 5.39)$	Li y Gregory (1974)
CO_3^{2-}	$(0.203 t + 4.34)$	Li y Gregory (1974)
CO_2	16.4 (20°C)	Broecker y Peng (1974)
HS^-	$(0.298 t + 9.68)$	Li y Gregory (1974)
SO_4^{2-}	$(0.228 t + 5.00)$	Li y Gregory (1974)
Ca^{2+}	$(0.168 t + 3.73)$	Li y Gregory (1974)
O_2	$20.6 \cdot (20^{\circ}\text{C})$	Broecker y Peng (1974)
Cl^-	$(0.404 t + 10.04)$	Li y Gregory (1974)
OH^-	$(1.081 t + 25.56)$	Li y Gregory (1974)

Una simplificación muy común en los modelos diagenéticos es asumir que la distribución con la profundidad de las especies químicas se encuentra en estado estacionario, $\partial C/\partial t = 0$. Esto requiere que las condiciones en la interfase agua-sedimento (flujos de deposición, velocidades de reacción y composición del agua del fondo) permanezcan constantes a lo largo del tiempo. Aunque estas condiciones nunca se cumplen de forma estricta en los sistemas reales, pues los sistemas acuáticos están afectados por continuos cambios, esta simplificación ha sido ampliamente utilizada (Lerman, 1975; Lasaga y Holland, 1976; Goldhaber et al., 1977; Murray et al., 1978; Key et al., 1979; Goloway y Bender, 1982;

Christensen y Rowe, 1984; Emerson et al., 1984; Aller, 1988; Rabouille y Gaillard, 1991; Dhakar y Burdige, 1996; Van Capellen y Wang; 1996; Hammond et al, 1999).

Además de los procesos físicos que afectan fundamentalmente a la zona más superficial del sedimento (e.g., velocidad de corriente, resuspensión del sedimento), existen otros fenómenos que pueden potenciar la transferencia a través de la interfase agua-sedimento. De entre ellos, la acción de la macrofauna bentónica constituye una de las principales causas que produce un aumento de los flujos de especies a través de la interfase agua-sedimento (e.g., Goldhaber et al., 1977; Christensen et al., 1984; Emerson et al., 1984; Aller, 1988). La macrofauna, en su movimiento a través del sedimento, da lugar a la creación de tubos de irrigación, así como al proceso de mezcla vertical de los sedimentos. Estas actividades claramente introducen un transporte no difusivo, que no ha sido tenido en cuenta en la ecuación diagenética general (4.2).

Tanto la mezcla vertical de sedimentos, como los procesos de irrigación se han incluido explícitamente en ecuaciones diagenéticas de especies disueltas con el objeto de describir la potenciación que experimentan los flujos difusivos debido a estos procesos (Berner, 1980). En este sentido, Boudreau (1998) propone que la profundidad del sedimento que está afectada por procesos de bioturbación tiene un valor constante de 9.7 cm a nivel mundial y no se encuentra afectada por la profundidad de la columna de agua, ni por la velocidad de sedimentación en el sistema.

Aller (1980a) desarrolló un modelo diagenético de difusión radial en tres dimensiones que incluía el efecto de la irrigación. En una primera simplificación, considera la zona de bioturbación como un conjunto empaquetado de tubos de irrigación cilíndricos y que la concentración de un constituyente en el interior, es aproximadamente la misma que la del agua sobrenadante. Con esta condición límite, las leyes de difusión de Fick se aplican para describir el transporte de un soluto como una función de la distancia radial desde el eje de un tubo. Para calcular el efecto integrado de la irrigación sobre el intercambio entre el sedimento y la columna de agua deben ser conocidos el tamaño, geometría y distribución espacial de los tubos de irrigación. Esta información ha sido recogida en muy pocos estudios.

Emerson et al. (1984) presentaron una alternativa, un modelo de intercambio “no local” para la irrigación. Consiste en añadir a los modelos diagenéticos convencionales un

término (S) que recoge la velocidad de adición o liberación de un determinado constituyente a una profundidad z a través de un tubo de irrigación:

$$S = \alpha (C_0 - C_z) \quad (4.6)$$

donde C_0 es la concentración en el agua sobrenadante, C_z la concentración en el agua intersticial a una profundidad z y α un coeficiente de intercambio por irrigación, que dependerá de la densidad y tamaño de los tubos de irrigación, así como de la velocidad con que fluye el agua a través de ellos.

Boudreau (1984) estudió las relaciones existentes entre los modelos de irrigación de Aller (1980) y Emerson et al. (1984), y llegó a la conclusión de que bajo algunas circunstancias son similares. Ejemplos de aplicaciones de estos modelos incluyen estudios de difusión radial en simulaciones de perfiles verticales de amonio, sulfato y silicato en sedimentos costeros (Aller, 1980a) o de la importancia del intercambio “no local” para describir los efectos de la irrigación en el almacenamiento del carbono inorgánico (McNichols et al., 1988).

En general, las ecuaciones diagenéticas discutidas describen las variaciones de concentración de un constituyente simple en función de la profundidad y el tiempo. Sin embargo, en numerosos casos, la distribución de una especie en el sedimento se encuentra acoplada a la de otras especies. Por ejemplo, la producción de amonio es consecuencia de la degradación de la materia orgánica, y las ecuaciones diagenéticas que describen ambos procesos pueden relacionarse.

Las especies se pueden hacer interdependientes en las ecuaciones diagenéticas por medio del término de velocidad de reacción (ΣR). La velocidad de reacción de los principales procesos biogeoquímicos en sedimentos marinos se ha establecido, en muchos casos, a partir del grado de concordancia entre los modelos diagenéticos y los perfiles verticales de la concentración de diversos compuestos en el agua intersticial. A partir de ajustes exponenciales de la concentración en el agua intersticial con la profundidad, e introduciendo estas expresiones en modelos diagenéticos en estado estacionario, se obtienen velocidades de reacción de tipo exponencial para la producción de NH_4^+ (Rosenfeld, 1981), HPO_4^{2-} (Krom y Berner, 1981) o CO_2 (Crill y Martens, 1987). De esta forma, Aller y Yingst (1980) encontraron variaciones exponenciales con la

profundidad para la producción de amonio y la sulfatorreducción, y Koike y Hattori (1979) para el proceso de desnitrificación. Klump y Martens (1989) también realizaron ajustes exponenciales empíricos para la sulfatorreducción y la velocidad de producción de NH_4^+ y CO_2 .

Las velocidades de reacción son relativamente altas en los sedimentos costeros y pueden ser medidas directamente por métodos de incubación (e.g. Novelli et al., 1988; Aller y Mackin, 1989). No es sorprendente, entonces, que los modelos diagenéticos primarios hagan un uso intensivo de la evolución vertical de las velocidades de reacción (e.j. Novelli et al., 1988; McNichol et al., 1988; Mackin y Swider, 1989; Michelson et al., 1989; Burdige y Martens, 1990).

Otros autores prefieren referir las velocidades de reacción en función del orden de su cinética. A este respecto, hay que destacar que existe una relación directa entre una variación exponencial de la velocidad de reacción con la profundidad y una cinética de 1^{er} orden, ya que ésta conduce a una función exponencial del tiempo, que a su vez, puede expresarse en función de la profundidad y la velocidad de sedimentación (Lasaga y Holland, 1976).

Un modelo muy difundido en la diagénesis de la materia orgánica es el modelo G, que fue introducido hace cuatro décadas por Berner (1964). Este modelo empírico describe la descomposición del carbono orgánico como un proceso de cinética de primer orden:

$$R = \frac{dG}{dt} = -k G \quad (4.7)$$

donde R es la velocidad de degradación del carbono orgánico, G es la concentración de carbono orgánico degradable y k es el coeficiente de velocidad de descomposición de primer orden, que generalmente se suele considerar constante con la profundidad. Esta expresión ha sido muy utilizada para modelizar la degradación del carbono orgánico en los sistemas marinos (Lasaga y Holland, 1976; Murray et al., 1978; Martens y Klump, 1984; Westrich y Berner, 1984; Grundmanis y Murray, 1982; Klump y Martens, 1987). Con la formulación del modelo G, la distribución con la profundidad del carbono orgánico metabolizable puede ser obtenida a partir de la evolución de otras especies del sistema. Si se asume el estado estacionario, se tiene una solución analítica simple. El consumo de

oxidantes y/o la producción de nutrientes disueltos son calculados asumiendo relaciones estequiométricas constantes de estas especies con respecto al carbono orgánico durante los procesos de descomposición (Lasaga y Holland, 1976).

Este modelo también se ha utilizado para el estudio de la degradación llevada a cabo por distintos aceptores de electrones considerando su estratificación en el sedimento. Para determinados intervalos de profundidades se considera que, un aceptor de electrones concreto es utilizado preferentemente por los microorganismos para la degradación de la materia orgánica (e.g. Jahnke et al., 1982; Ingall y Van Cappellen, 1990).

Una mejor descripción de la descomposición de la materia orgánica implica considerar variable el coeficiente de velocidad de reacción de la ecuación (4.7). Una aproximación posible es subdividir la columna del sedimento en intervalos de profundidades, teniendo en cuenta los procesos dominantes de descomposición de la materia orgánica y asignando un coeficiente de velocidad constante (k_i) a cada sección. Esta es la base del modelo multi-G (Berner, 1980; Westrich y Berner, 1984):

$$R = -\sum k_i G_i \quad (4.8)$$

donde G_i es la concentración de carbono orgánico metabolizable de cada intervalo de profundidades. El número mínimo de fracciones necesarias en el modelo multi-G depende de la escala de tiempo de descomposición que se considere, la cual, para un sedimento, es función de la velocidad de descomposición y de la profundidad considerada. Para escalas de tiempo largas, las fracciones menos degradables necesitan ser incluidas para una completa descripción de los procesos de degradación.

Otra aproximación distinta al modelo multi G fue propuesta por Middelburg (1989), que considera que el coeficiente de velocidad k disminuye continuamente con el tiempo de permanencia en el sedimento, y por tanto, con la profundidad:

$$k(t) = \frac{a}{(t + b)^c} \quad (4.9)$$

siendo, a , b y c constantes y t el tiempo. Los valores de a y c se obtienen a partir de los perfiles de carbono orgánico medidos en la parte superior de los sedimentos y son

similares para estudios de descomposición de carbono orgánico realizados en el campo y en el laboratorio, tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas. Los perfiles se realizan considerando un modelo diagenético simple en estado estacionario, en el que se asume que los movimientos del material particulado con la profundidad se deben sólo a la advección del sedimento (no considera la bioturbación).

En estos modelos, no se considera explícitamente los acoplamientos biogeoquímicos en las interfases de separación entre zonas, como pueden ser la reoxidación de los aceptores de electrones reducidos que se difunden hacia la superficie del sedimento.

En los modelos diagenéticos que describen el comportamiento del carbono inorgánico, suele considerarse el acoplamiento entre la diagénesis de la materia orgánica y los procesos de precipitación-disolución de CaCO_3 . La oxidación aerobia conduce generalmente a una acidificación del medio que favorece la disolución de CaCO_3 , mientras que las rutas anerobias conducen a una mayor sobresaturación de CaCO_3 . Boudreau y Canfield (1988) consideran que la velocidad de precipitación de CaCO_3 en sedimentos marinos sigue una evolución exponencial con la profundidad. Disminuciones de la concentración de Ca^{2+} o desajustes estequiométricos de las variaciones de concentración de carbono inorgánico y sulfato han sido presentadas como indicios de la precipitación de CaCO_3 en los sedimentos (Gaillard et al., 1986, 1989). Así mismo, la oxidación anaerobia del metano por sulfato ha sido propuesta como una fuente de carbonato disuelto que es usada en la precipitación de CaCO_3 . Boudreau (1987) desarrolló un modelo diagenético que acopla las reacciones de disociación y asociación de las especies disueltas del carbono con los procesos óxicos y subóxicos de descomposición de la materia orgánica y la disolución del carbonato cálcico.

En los últimos años se han desarrollado numerosos modelos diagenéticos que ofrecen una descripción más realista de la remineralización de la materia orgánica presente en el sedimento (Boudreau, 1991; Rabouille y Gaillard, 1991; Dhakar y Burdige, 1996; Boudreau, 1996; Soetaert et al., 1996; Van Capellen y Wang, 1996; Eldridge et al., 2000; Luff et al., 2000). En ellos se tienen en cuenta la reoxidación de las especies reducidas que son productos de la degradación (Boudreau, 1991; Rabouille y Gaillard, 1991; Dhakar y Burdige, 1996; Boudreau, 1996; Soetaert et al., 1996; Van Capellen y Wang, 1996), las distintas rutas de descomposición de la materia orgánica, las reacciones redox

y los equilibrios de precipitación-disolución que se producen en el sedimento y que en su conjunto, son responsables de los flujos de carbono y nutrientes.

Como consecuencia del incremento en la complejidad de los modelos diagenéticos, cada vez se utilizan con más frecuencia métodos numéricos para la resolución de las ecuaciones diagenéticas. Un ejemplo de ello es la aplicación del programa CANDI (Carbon And Nutrient Diagenesis; Boudreau, 1996) realizado en FORTRAM y que permite la resolución de modelos en estado estacionario. Incluye las principales reacciones diagenéticas (tabla 4.1), los diferentes mecanismos de transporte como la difusión y la bioturbación, así como la preservación de carbono en el sedimento. Este modelo, a su vez ha sido modificado recientemente por otros autores como Luff et al. (2000) para aplicarlo a sedimentos del mar Árabe y por Eldridge et al. (2000) para establecer las principales reacciones de diagénesis que se producen en la zona de transición sedimento/zoostera de la Laguna Madre (Texas).

4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2.1. Características de los sedimentos superficiales de las zonas estudiadas

En la tabla 4.4. se presentan las principales características de los sedimentos superficiales de las zonas estudiadas. Debido a la gran heterogeneidad existente entre ellas, no se han encontrado unas tendencias generales bien establecidas para los parámetros medidos en los sedimentos superficiales, ni siquiera entre las distintas estaciones establecidas en cada zona. No obstante, se ha observado una dependencia lineal entre el contenido de carbono orgánico y la porosidad o el tamaño medio de grano (Fig. 4.1.).

Las zonas estudiadas del norte son, en general, más heterogéneas que las del sur en cuanto a la variación de la granulometría y la concentración de carbono orgánico de una estación a otra. Este hecho puede deberse al régimen hidrodinámico más intenso de esas zonas, que da lugar a un considerable transporte de partículas, así como a los distintos aportes industriales y urbanos que reciben los tres estuarios de la cornisa cantábrica a lo largo de su curso.

En cuanto al tamaño medio de partícula, se aprecian tres situaciones distintas en los estuarios estudiados: a) En los estuarios de Urdaibai y Suances existe un aumento del tamaño a medida que se progresa hacia la desembocadura, b) En el estuario del río Palmones se ha observado una disminución del tamaño de grano en las estaciones más próximas al mar, que lleva asociada una menor porosidad y un mayor contenido de carbono orgánico, y de carbono y nitrógeno totales, c) En los estuarios de Santoña y Huelva no se aprecia una tendencia clara debido a las heterogeneidades que presentan estos sistemas

En la bahía de Cádiz existe una importante variación espacial de las características físicas de sus sedimentos como consecuencia del equilibrio secular entre los aportes de los ríos que desembocan en ella y el transporte sedimentario debido a la deriva litoral. No obstante estas diferencias no se aprecian en las distintas estaciones de esta zona, ya que se establecieron en lugares en las que el sustrato es similar

Tabla 4.4. Características generales de los sedimentos superficiales de las zonas del sur estudiadas. Se indica la porosidad (ϕ), el contenido en carbono orgánico (CO), en carbono, nitrógeno e hidrógeno total (C, N e H), expresado como porcentaje sobre peso, el tamaño medio de partícula y la clasificación del sedimento según Wenworth (1922).

Zona	Estación	ϕ	CO (%)	C (%)	N (%)	H (%)	Tamaño medio (mm)	Clasificación
Estuario del Odiel	HU1	0.62	2.50	1.81	0.04	1.35	0.13 ± 0.22	Arena fina
	HU2	--	2.08	--	--	--	0.08 ± 0.07	Arena muy fina
	HU3	0.57	2.25	1.71	0.32	3.03	0.03 ± 0.02	Limo grueso
	HU4	0.40	1.07	1.12	0.00	0.40	0.18 ± 0.09	Arena fina
Bahía de Cádiz	PR2	0.69	2.41	4.554	0.079	1.279	--	--
	PR3	0.7	2.59	4.704	0.070	1.073	0.33 ± 0.44	Arena media
	GA2	0.59	1.18	3.359	0.005	1.250	0.10 ± 0.22	Arena muy fina
	GA3	0.64	1.46	3.119	0.058	1.054	0.20 ± 0.51	Arena fina
Estuario del Palmones	PA3E1	0.44	1.81	1.48	0.01	0.92	0.28 ± 0.41	Arena media
	PA3E2	0.39	2.15	1.91	0.06	0.56	0.08 ± 0.10	Arena muy fina
	PA3E3	0.64	2.49	2.89	0.08	1.27	0.05 ± 0.07	Limo grueso
	PA3E4	0.60	2.98	3.41	0.10	1.30	0.03 ± 0.03	Limo grueso
	PA4E1	0.46	0.97	0.93	0.03	0.81	0.28 ± 0.10	Arena media
	PA4E2	0.58	2.06	1.84	0.05	0.36	--	--
	PA4E3	0.68	2.97	3.12	0.12	1.19	0.08 ± 0.12	Arena muy fina
	PA4E4	0.62	2.59	3.03	0.11	1.06	0.07 ± 0.10	Arena muy fina

Tabla 4.4.(Continuación). Características generales de los sedimentos superficiales de las zonas del sur estudiadas. Se indica la porosidad (ϕ), el contenido en carbono orgánico (CO), en carbono, nitrógeno e hidrógeno total (C, N e H), expresado como porcentaje sobre peso, el tamaño medio de partícula y la clasificación del sedimento según Wenworth (1922).

Zona	Estación	ϕ	CO (%)	C (%)	N (%)	H (%)	Tamaño medio (mm)	Clasificación
Estuario del Oka	UR1	--	1.40	--	--	--	0.285 \pm 0.113	arena media
	UR2	0.38	1.67	--	--	--	0.095 \pm 0.030	arena muy fina
	UR3	--	1.18	--	--	--	0.013 \pm 0.003	limo fino
	UR4	0.40	2.63	--	--	--	0.011 \pm 0.002	limo fino
	UR5	--	0.38	--			0.399 \pm 0.059	arena media
Estuario del Asón	SA1	--	0.23	--	--	--	0.392 \pm 0.054	arena media
	SA2	0.46	3.11	--	--	--	0.044 \pm 0.008	limo grueso
	SA3	0.42	2.34	--	--	--	0.337 \pm 0.361	arena media
	SA4	0.49	3.65	--	--	--	0.035 \pm 0.005	limo grueso
	SA5	0.39	2.62	--	--	--	0.084 \pm 0.045	arena muy fina
Estuario del Saja-Besaya	SU1	--	0.73	--	--	--	0.181 \pm 0.009	arena fina
	SU2	0.44	3.88	--	--	--	0.026 \pm 0.005	limo medio
	SU3	0.40	3.47	--	--	--	0.080 \pm 0.053	arena muy fina
	SU4	--	--	--	--	--	--	--
	SU5	--	0.38	--	--	--	0.544 \pm 0.198	arena gruesa

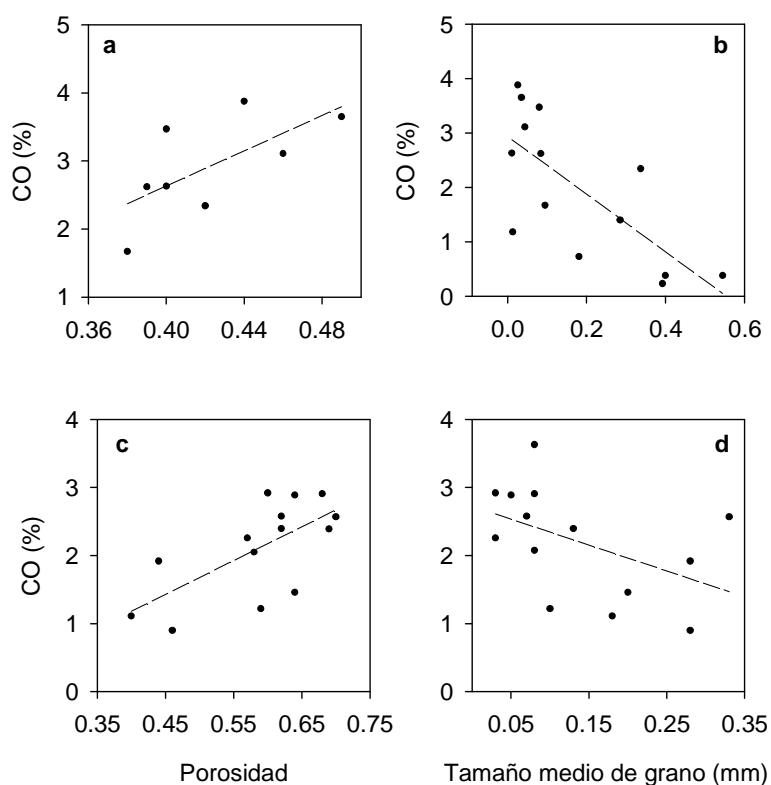


Figura 4.1. Regresión lineal del carbono orgánico de los sedimentos superficiales con la porosidad y el tamaño medio en las estaciones del norte (a y b) y del sur (c y d) estudiadas.

4.2.2. Gradientes verticales de carbono inorgánico en el agua intersticial

La modelización del comportamiento del carbono inorgánico en el agua intersticial de sedimentos costeros es compleja, ya que la cantidad de carbono inorgánico producido y su especiación dependen en gran medida de la intensidad de la actividad microbiana y de los mecanismos involucrados en la diagénesis primaria de la materia orgánica. En el Anexo I se muestra la evolución con la profundidad en el sedimento de variables relacionadas con el comportamiento del carbono inorgánico. En cada muestreo se procesaron dos testigos por estación, y se midieron la porosidad, el carbono orgánico y el carbono, nitrógeno e hidrógeno total y los sulfuros totales del sedimento. En el agua intersticial se determinaron el pH, la alcalinidad, y las concentraciones de calcio, sulfato, sulfuros y cloruros. A excepción de las estaciones PA1E2, PA1E3, correspondientes al

estuario del Palmones, la concentración de sulfuros en el agua intersticial estaba por debajo del límite de detección del método analítico empleado.

El carbono inorgánico disuelto del agua intersticial de los sedimentos costeros experimenta un importante aumento de su concentración con la profundidad, que en lo que respecta a los valores registrados en este trabajo, llega a alcanzar más de 73 mM a profundidades de 25 cm en la estación PAE3. Este aumento se debe a la liberación de las especies del carbónico (HCO_3^- , CO_3^{2-} y CO_2) por los distintos procesos de degradación de la materia orgánica (aerobios y anaerobios) que se producen en el sedimento, así como a la posible disolución de CaCO_3 . La interconversión entre estas especies está regida por el pH y es el HCO_3^- la especie mayoritaria. A diferencia del bicarbonato, la concentración de carbonato y de dióxido de carbono disminuye en algunos casos con la profundidad como consecuencia de un aumento del pH.

No se ha encontrado para los valores del pH en el agua intersticial una tendencia bien definida con la profundidad. Esto suele ser bastante común en sedimentos naturales, y se han descrito sistemas donde sus valores experimentan una disminución con la profundidad (Martens et al., 1978; Revsbech et al., 1983; Bonanni et al., 1992; Mackenzie et al., 1995) y otros en los que, por el contrario, se produce un aumento (Emerson et al., 1980; Pedersen, 1984). En el Anexo I puede observarse que en algunos de los sistemas estudiados presentan el perfil típico de los sedimentos marinos costeros (Kristensen et al., 1991; Cai et al., 2000), en el que existe una disminución del pH en la zona más superficial del sedimento, que puede ser consecuencia de los procesos de degradación aerobia de la materia orgánica y de oxidación de especies disueltas reducidas (Cai y Reimers, 1993; Luther et al., 1997; Canfield et al., 1993; Cai et al., 2000; Mucci et al., 2000). A partir de esta profundidad suele haber un aumento progresivo del pH, que puede relacionarse con la intensidad con que se producen los procesos de reducción del manganeso o del hierro (Froelich et al., 1979; Mucci et al., 2000), y la protonación de NH_3 . La sulfatorreducción produce una pequeña protonación del medio, pero esta bajada de pH se ve compensada por la utilización de protones en la precipitación de minerales de sulfuro de hierro, piritita fundamentalmente, que tampona el pH de la disolución (Mucci et al., 2000). Esta relación entre el pH y la concentración de sulfuro también ha sido descrita con anterioridad por King (1988). También Ben-Yaakov (1973) modelizó las variaciones del pH en agua intersticial, y propuso que la precipitación de sulfuros es el principal mecanismo responsable del aumento del pH en condiciones anaeróbicas.

Generalmente la variación de la concentración de calcio en el agua intersticial es poco importante (Sayles, 1985; Charpy-Roubaud, et al., 1996; Thamdrup y Candfield, 1996; Hammond et al., 1999). En sedimentos del Mar Adriático, Hammond et al. (1999) encontraron variaciones inferiores a 0.1 mM en 20 cm de profundidad y Sayles hasta de 0.4 mM en sedimentos del Pacífico. Sin embargo, en los sedimentos costeros, los procesos de disolución/precipitación de CaCO_3 adquieren una mayor importancia, y pueden afectar en mayor cuantía a la concentración de Ca^{2+} . En este sentido, la oxidación aeróbica y la nitratorreducción producen un aumento de la concentración de H^+ del medio que favorece la disolución del CaCO_3 (Froelich et al., 1979; Emerson y Bender, 1981; Archer et al., 1989; Cai et al., 1995; Jahnke et al., 1997). Contrariamente, la oxidación de materia orgánica por óxidos de hierro y manganeso y sulfato producen un aumento de la alcalinidad que puede inducir la precipitación de CaCO_3 (Sholkovitz, 1973; Gaillard et al., 1989; Boudreau et al., 1992).

Los sulfatos en los sedimentos de las zonas costeras generalmente presentan una importante disminución de su concentración con la profundidad, debido a su participación activa en la degradación de la materia orgánica en estas áreas (Jørgensen, 1982; Kristensen et al., 1991, 1994; Canfield, 1993c; Thamdrup y Canfield, 1996; Thamdrup et al., 1996; Kostka et al., 1999; Glud et al., 2000). Sin embargo, existen zonas donde su concentración en el agua intersticial apenas varía (Mucci et al., 2000), pero la existencia de considerables cantidades de pirita autigénica y de amonio disuelto (como producto de la oxidación de la materia orgánica por sulfatorreducción) en el sedimento nos revela su participación en los procesos de degradación. Los sulfuros por el contrario, al ser productos de la sulfatorreducción aumentan su concentración con la profundidad.

El cloruro no se transforma química o biológicamente en el sedimento, por lo que su concentración no suele variar con la profundidad. Sin embargo, se han descrito zonas como los sedimentos costeros de Limfjorden (Dinamarca), donde su concentración disminuye considerablemente con la profundidad (hasta un 55% en 170 cm) debido a una entrada de agua dulce a cierta profundidad del sedimento (Jørgensen, 1977).

En algunas de las estaciones (HU4, PAE1, PAE3, PAE4, SA3, SU2, SU3.) se produce, contrariamente a lo que cabría de esperar, un aumento de la concentración de sulfatos y cloruro con la profundidad (Fig 4.2.). Este comportamiento podría estar motivado por la existencia de intrusión salina en los sedimentos de estos sistemas estuáricos. El

incremento de la concentración de sulfato con la profundidad se ha encontrado en otros estuarios. En el Reino Unido, Nedwell y Trimmer (1996) atribuyeron el aumento de sulfato a una fuente de agua dulce rica en este ion en el estuario del Great Ouse y Mortimer et al. (1998) proponen que este incremento se debe a la entrada de agua rica en sulfato procedente del río o de agua de lluvia y/o a la oxidación de sulfuros en testigos de sedimento tomados en zonas intermareales del estuario del Humber.

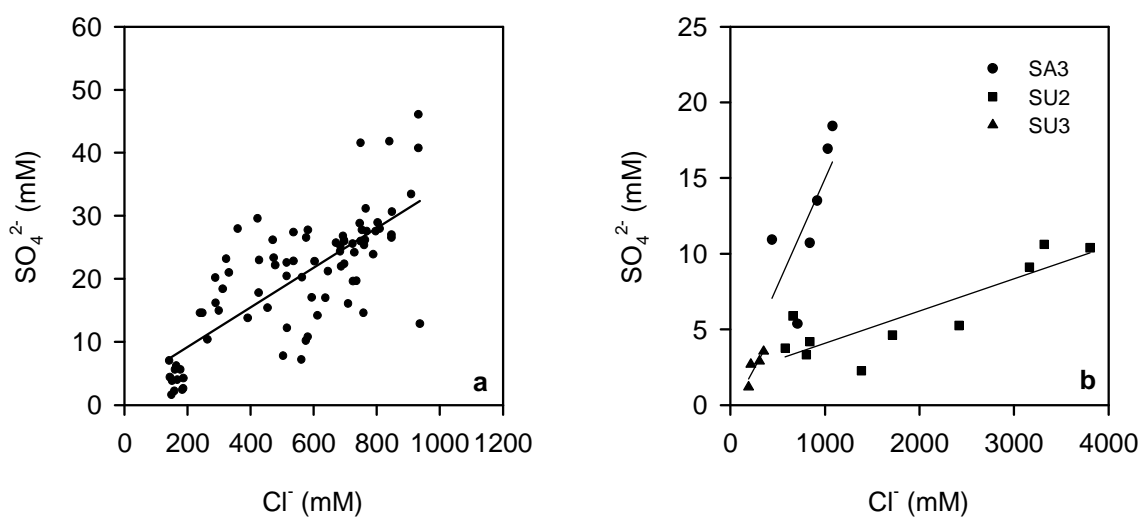


Figura 4.2. Relación de la concentración de cloruro y sulfato en algunas de las zonas estuáricas estudiadas. La figura **a** muestra la relación de estos iones en las estaciones del sur HU4, PAE1, PAE3 y PAE4 de forma conjunta y la **b** para las estaciones del norte SA3, SU2 y SU3 de forma individualizada. En todas ellas el coeficiente de correlación fue superior a 0.7.

Los contenidos de carbono total y carbono orgánico en el sedimento se mantienen relativamente constantes. En ocasiones se aprecia una ligera disminución con la profundidad, relacionada con la alta eficiencia de las rutas de oxidación de la materia orgánica (Balzer, 1984; Balzer et al., 1985; Giordani et al., 1992; Hammond et al., 1999; Mucci et al., 2000). El nitrógeno total desaparece en los primeros diez centímetros del sedimento en la mayoría de las zonas, debido a su rápida remineralización. Este hecho, produce un importante aumento de la relación C/N con la profundidad (Fig. 4.3.) que ha sido descrita en otros sistemas marinos (Blackburn, 1980; Hargrave y Phillips, 1981; Cutter y Velinsky, 1988.). Sin embargo, los valores que alcanza la relación C/N en algunas zonas estudiadas (PR3) están muy por encima del intervalo de variación típico de los sistemas costeros (Hargrave y Phillips, 1981; Andersen y Kristensen, 1988; Thamdrup y Canfield, 1996; Mortimer et al., 1998; Rysgaard et al., 1998).

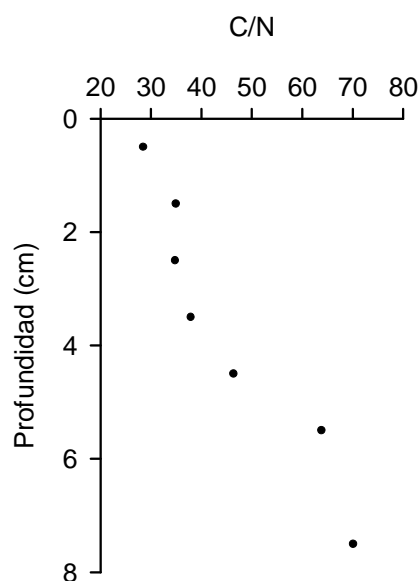


Figura 4.3. Evolución de la relación C/N con la profundidad en la estación PAE4.

a) Estuario del Odiel

En general, hay un incremento del contenido del carbono orgánico en los 15 primeros cm del sedimento en las tres estaciones estudiadas. A partir de esta profundidad, el CO tiene un comportamiento distinto en cada una de las estaciones: en HU1 sigue aumentando, alcanzando un valor en torno al 4% a los 30 cm, en HU3 por el contrario disminuye, mientras que en HU4 permanece constante. El nitrógeno total también presenta distintas tendencias en las zonas muestreadas. En HU4 no se detecta en toda la columna de sedimento, mientras que en HU1 disminuye y en HU3, por el contrario, aumenta con la profundidad.

La porosidad es bastante irregular en los primeros centímetros del sedimento. Cabe destacar en HU1 y HU3 la constancia de este parámetro a partir de los 7cm de profundidad. En HU4 sin embargo, se produce una disminución de la porosidad a partir de los 10 cm, coincidiendo con un contenido de CO relativamente constante.

Aunque existe un aumento de la concentración de carbono inorgánico disuelto (CID) en el agua intersticial con la profundidad, su distribución vertical es muy distinta de una estación a otra. En HU1 aumenta en los primeros 10 cm alcanzando una concentración

relativamente alta (26 mM), para después permanecer prácticamente constante. En la estación HU3 por el contrario, disminuye en los 5 primeros cm para aumentar a partir de dicha profundidad. El pH presenta este mismo comportamiento pero con un perfil bastante más irregular. El aumento del CID con la profundidad se debe a la remineralización de la materia orgánica, y el mínimo puede deberse a la irrigación de la macrofauna. Este tipo de perfil del carbono inorgánico en el agua intersticial ha sido observado por Hammond et al. (1985) en la Bahía de San Francisco y por Kristensen et al. (1991) en un manglar de Tailandia. En HU4 el CID experimenta un incremento continuo con la profundidad, y alcanza un valor máximo de 7 mM a los 30 cm de profundidad. Este comportamiento es muy común en los ecosistemas costeros (Hammond et al., 1985; Andersen y Kristensen, 1988; Forja, 1991; Alperin et al., 1999).

Con los sulfatos ocurre lo mismo que con el carbono orgánico, las tres estaciones presentan el mismo comportamiento en los primeros centímetros. En este caso se produce un aumento de la concentración, que coincide con una disminución de los sulfuros totales, lo que hace pensar que se haya producido la oxidación de los sulfuros generados a profundidades mayores, posibilidad que ha sido ampliamente tratada en la bibliografía (Canfield, 1993b; Aller, 1994; Thamdrup et al., 1994). En HU1 se produce una disminución de la concentración de sulfato entre los 5 y 15 cm, aumentando a partir de dicha profundidad, coincidiendo con la disminución en la concentración de los sulfuros totales.

En HU3 se produce una disminución paulatina de la concentración de sulfato a partir de los 5 cm de profundidad, pasando de un valor de 32 a 20 mM a 30 cm de profundidad. Estas variaciones sugieren la existencia de sulfatorreducción hasta profundidades mayores de 30 cm en esta zona. Como era de esperar, los sulfuros totales, presentan un aumento a partir de los 15 cm, alcanzando una concentración de $16 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a 25 cm.

En la estación situada en Punta Umbría (HU4), el perfil vertical de la concentración de sulfato es irregular, con un aumento en los primeros centímetros del sedimento, para disminuir progresivamente a partir de los 7 cm de profundidad. La variación de la concentración de sulfuro con la profundidad es contraria a la encontrada para el sulfato.

En lo que respecta a los perfiles de calcio y cloruro, en HU1 y HU4 la concentración de calcio aumenta en los primeros 5 cm, para después disminuir ligeramente hasta un valor

próximo a 4 mM a los 30 cm de profundidad. Por el contrario en HU3, el Ca^{2+} y el Cl^- disminuyen en los primeros centímetros y a continuación aumentan hasta valores casi constantes a partir de los 10 cm de profundidad.

b) Bahía de Cádiz

En las estaciones estudiadas en la bahía de Cádiz (PR y GA) se realizaron dos muestreos, uno en verano (julio de 1997) y otro en otoño (noviembre de 1998). En las dos zonas se apreciaron pequeñas variaciones estacionales en los perfiles, manteniendo sin embargo, las mismas tendencias. En general, se ha encontrado una disminución de la porosidad con la profundidad de tipo exponencial, similar a la descrita por otros autores (Murray et al., 1978; Klump y Martens, 1989). El contenido en carbono orgánico también tiende a bajar con la profundidad, salvo en GA2, donde aumenta a lo largo de los primeros 10 cm.

El carbono, nitrógeno e hidrógeno totales tienden a disminuir con la profundidad, salvo en GA3 en la que el carbono total aumenta en los primeros 10 cm. Este aumento, acompañado de la disminución en el contenido de CO y de calcio, puede ser indicativo de la precipitación de CaCO_3 .

La concentración de SO_4^{2-} disminuye con la profundidad, aunque los perfiles verticales son menos acusados que los encontrados con anterioridad por Forja (1991) en esta misma zona. Esta disminución es paralela a un aumento de la concentración de sulfuros totales a partir de los 5 cm de profundidad.

En Gallineras (GA), el carbono inorgánico presenta unos perfiles poco acusados. Los sulfatos al igual que en la estación próxima a Puerto Real (PR), tienden a disminuir, sin llegar a desaparecer, lo que es indicativo de que la sulfatorreducción continúa a profundidades mayores. El calcio, en todos los muestreos realizados en ambas estaciones, disminuye aproximadamente 3 mM en los 4 primeros centímetros de profundidad, y a partir de ella su concentración se hace prácticamente constante en torno a 10 mM. Este hecho puede estar relacionado con una intensa disolución de CaCO_3 en la lámina de sedimento más superficial como consecuencia de la acidificación que producen

las rutas diagenéticas aeróbicas. El cloruro al igual que el Ca^{2+} , disminuye un poco su concentración en los primeros 5 cm y después permanece aproximadamente constante.

c) Estuario del Palmones

Si se analizan en su conjunto los testigos estudiados en el estuario del Palmones, cabe destacar la inexistencia de una tendencia bien definida en la evolución vertical de todas las sustancias estudiadas. Este hecho puede tener su origen en la elevada heterogeneidad de los sedimentos de esta zona.

Para el pH, se han encontrado variaciones verticales muy distintas. En algunas estaciones (Anexo I) se produce un aumento del pH hasta aproximadamente una profundidad de 5 cm para después permanecer prácticamente constante o disminuir. Este comportamiento es característico de sedimentos anóxicos y generalmente se relaciona con los procesos de reducción y precipitación de sulfuro y precipitación del carbonato cálcico (Ben -Yaakov, 1973). El comportamiento del pH en otras estaciones es opuesto, como por ejemplo en PA4E4, donde en los primeros 10 cm se produce una disminución del pH que está acompañada de una disminución suave de la concentración de sulfato, y a partir de ésta profundidad, se observa un aumento de pH y una disminución de la concentración de sulfato más acusada. En general, la concentración de carbono inorgánico en el agua intersticial aumenta con la profundidad, siguiendo unas variaciones más irregulares que en otras zonas. Es destacable la variación observada en el testigo PA2E3, que presenta unos valores relativamente constantes en los primeros 10 cm, para aumentar posteriormente la concentración de CID de forma exponencial con la profundidad, hasta alcanzar valores superiores a 70 mM a 25 cm. En el muestreo realizado en esta fecha, el pH apenas presenta variaciones con la profundidad.

En la mayoría de los testigos puede observarse una disminución vertical tanto de la porosidad, como del contenido de carbono orgánico y del carbono y del nitrógeno totales. Por el contrario, para la estación E3, en los muestreos realizados en enero y julio de 1998, el contenido de carbono orgánico disminuye linealmente en los primeros 5-10 cm, para aumentar a partir de esta profundidad. Esta disminución lineal en la zona superficial del sedimento se detecta para el carbono, nitrógeno e hidrógeno totales.

En términos generales, las concentraciones de cloruro y calcio presentan un comportamiento parecido en cada estación. Así, en la estación E2 se observa un aumento de 3 mM de Ca^{2+} y 300 mM de Cl^- en los primeros 12 cm. En la E1, sin embargo, se produce una disminución de estos elementos mayoritarios en los primeros 5 cm y en las estaciones más marinas, E3 y E4, existe una disminución a lo largo de todo el perfil. Es de destacar en E3 y E4 la similitud de los perfiles de calcio, sulfato y cloruro.

En algunos muestreos se ha observado una inversión en el comportamiento en las estaciones E3 y E4, presentando ésta última valores más bajos de salinidad y carbono orgánico.

d) Estuarios del Oka, Asón y Saja-Besaya

Las 8 estaciones estudiadas en estas tres zonas muestran una tendencia generalizada a disminuir el contenido en CO y porosidad con la profundidad, a excepción de SA5 donde el contenido en CO aumenta exponencialmente.

Para el pH se encontraron tres tendencias diferentes en los testigos de estas zonas. En SU2 y UR2, su valor permanecía relativamente constante (variaciones inferiores a 0.2 unidades), mientras que en SA4 y SA5 aumentaba con la profundidad en más de 0.8 unidades en 25 cm. Por el contrario en SA2, SA3, SU3 y UR4 se registró una acidificación progresiva con la profundidad, llegándose incluso a una disminución de 1 unidad de pH en SA3.

A diferencia de las estaciones de los sistemas del sur de la península Ibérica, las concentraciones de carbono inorgánico disuelto son mucho menores, con un valor máximo de 10 mM en SA4 a los 9 cm de profundidad. Igual ocurre con la concentración de calcio que llega a alcanzar un valor mínimo de sólo 0.4 mM en SA4, muy por debajo de las concentraciones típicas en aguas estuáricas. UR4 es una excepción, pues presentó valores mayores de 20 mM de Ca^{2+} a pequeñas profundidades. El sulfato también presenta un comportamiento distinto, pues salvo en SA4, en el resto de las estaciones aumenta con la profundidad, lo que puede ser indicativo de una menor importancia de los procesos de sulfatorreducción en las zonas del norte, así como de la

posible existencia de entrada de agua de origen marino en zonas profundas del sedimento.

Los cloruros presentan unas concentraciones muy elevadas. Salvo en UR4 donde los niveles de cloruro apenas varían, en el resto de los perfiles medidos se produce un aumento considerable, alcanzándose en SU2 valores de hasta 4000 mM a 15 cm de profundidad. Estos valores son excesivamente altos en comparación con la concentración típica en agua de mar (545 mM; Millero y Sohn, 1992). Dada la escasa reactividad del cloruro en los sedimentos de los sistemas acuáticos, estos elevados valores sólo son explicables si se consideran posibles entradas procedentes de vertidos de industrias cercanas (SNIACE, SOLVAY). En algunos perfiles (SA3, SU2 y SU3) el comportamiento de los cloruros y los sulfatos es muy parecido, e incluso en UR2 coincide también con el de calcio.

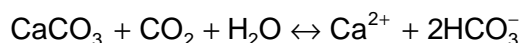
En SA4 se produce en primer lugar un aumento de la concentración de todas las especies del carbono inorgánico, para después disminuir hasta la mitad de su valor inicial a los 25 cm de profundidad. Sin embargo, en el resto de las estaciones del estuario, no se han detectado importantes variaciones de la concentración de CID con la profundidad. Destaca SA2 donde la concentración disminuye de forma muy acusada en los primeros dos centímetros. A excepción de SA3, donde el contenido en calcio apenas varía a lo largo del perfil vertical, en las otras estaciones del estuario del Asón estudiadas se produce un descenso en el intervalo de 0 a 10 cm de profundidad.

En las dos estaciones estudiadas del estuario del Saja-Besaya, el CID tiende a aumentar en los primeros 10 cm. Sin embargo, en el estuario del río Oka las variaciones en la concentración de CID son muy pequeñas (en torno a 1 mM). A pesar de ello se aprecian dos tendencias a pequeñas profundidades, una disminución de la concentración en UR2 de aproximadamente 1 mM en los primeros 2 cm y un aumento del CID en UR4 de casi 1 mM en el intervalo de 0 a 3 cm de profundidad.

4.2.3. Grado de saturación del CaCO_3

Generalmente el agua de mar está sobresaturada en sus constituyentes para la formación de carbonato cálcico (calcita o aragonito). Sin embargo, en muchas zonas,

inmediatamente por debajo de la interfase agua-sedimento, la liberación de protones producida por los procesos de degradación aerobia de la materia orgánica induce a la disolución del CaCO_3 según la siguiente reacción:



Este hecho se aprecia fundamente en la existencia de un aumento de la concentración de calcio cerca de la interfase agua-sedimento. A mayores profundidades, el grado de saturación del CaCO_3 en el agua intersticial aumenta debido al incremento de alcalinidad que producen los procesos anaerobios de degradación de la materia orgánica, fundamentalmente la sulfatorreducción, lo que provoca que el CaCO_3 precipite. En las zonas costeras, donde los aportes de materia orgánica suelen ser elevados, estos procesos de disolución/precipitación de CaCO_3 tienen una gran relevancia (Jahnke y Jahnke, 2000; Mucci et al., 2000).

El cálculo del grado de saturación del carbonato cálcico respecto a la calcita (Ω_C) ó aragonita (Ω_A) se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\Omega_{C(A)} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K^*_{C(A)}}$$

donde $[\text{Ca}^{2+}]$ y $[\text{CO}_3^{2-}]$ son las concentraciones experimentales de calcio y carbonato y K^* es la constante de solubilidad de la calcita y aragonito. Valores de $\Omega_{C(A)} > 1$ indican condiciones de sobresaturación, que pueden inducir la precipitación, mientras que valores de $\Omega_{C(A)} < 1$ son representativos de condiciones de subsaturación en las que se puede producir la subsaturación de CaCO_3 . En este estudio se obtuvo K^* a partir de la expresión de Mucci (1983):

$$\begin{aligned} \log K_C^* &= \log K_C^0 + \left(-0.77712 + 2.8426 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{178.34}{T} \right) S^{0.5} - \\ &\quad - 0.7711 \cdot S + 4.1249 \cdot 10^{-3} \cdot S^{1.5} \\ \log K_A^* &= \log K_A^0 + \left(-0.068393 + 1.7276 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{88.135}{T} \right) S^{0.5} - \\ &\quad - 0.010018 \cdot S + 5.9415 \cdot 10^{-3} \cdot S^{1.5} \end{aligned}$$

donde se consideró una temperatura (T) de 293.15 K y la salinidad (S) del agua sobrenadante. $\log K^0$ es la dependencia de la constante de solubilidad de la calcita y aragonito con la temperatura (Plummer y Busenberg, 1982):

$$\log K_c^0 = -171.9065 - 0.077993 \cdot T + \frac{2839.319}{T} + 71.595 \cdot \log T$$

$$\log K_A^0 = -171.945 - 0.077993 \cdot T + \frac{2903.293}{T} + 71.595 \cdot \log T$$

En líneas generales, en el agua intersticial de los sedimentos estudiados se produce una sobresaturación tanto de calcita como de aragonito. Los valores obtenidos de Ω en la mayoría de los sedimentos son superiores a 10, e incluso en sedimentos profundos (Fig.4.4.) se llegan a alcanzar valores de Ω por encima de 100, como consecuencia de una alta concentración de CO_3^{2-} (2 mM). Este comportamiento ha sido descrito en otros sistemas marinos (Sayles, 1981, 1985; Kempe y Kazmierczak, 1994; Hammond et al., 1999; Mucci et al., 2000).

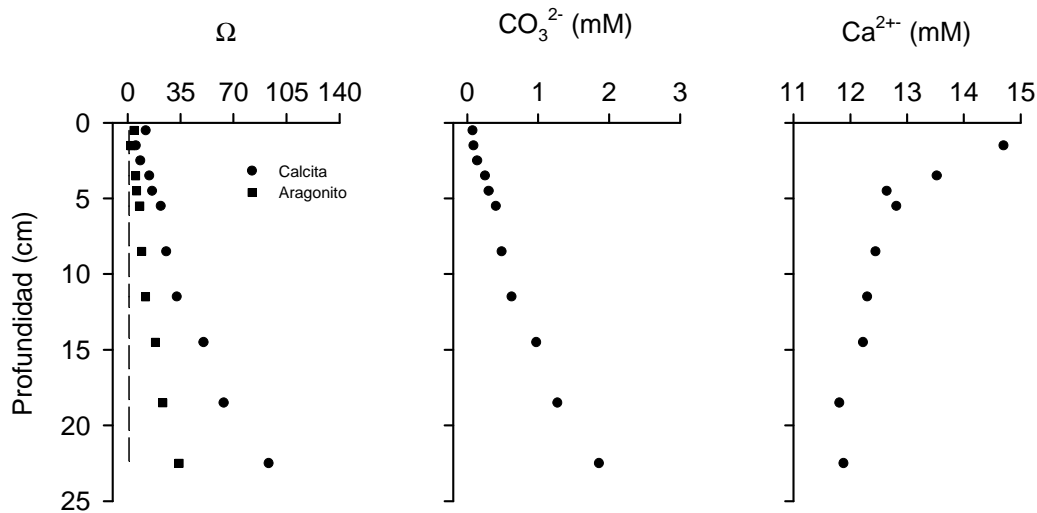


Figura 4.4. Perfiles del grado de saturación (Ω) de la calcita y aragonito, CO_3^{2-} (mM) y Ca^{2+} (mM) en el agua intersticial de una de las estaciones del estuario del río Palmones (PA3E3). Se comprueba como el aumento de Ω con la profundidad está condicionado por la concentración de CO_3^{2-} .

La velocidad de precipitación del CaCO_3 en el agua intersticial depende de la disponibilidad de superficies de crecimiento reactivas (contenido de CaCO_3) y de la

abundancia de inhibidores de la precipitación como el fosfato, carbono orgánico disuelto (Mucci et al., 2000), manganeso (Sayles, 1981) o magnesio (Sholkovitz, 1973). En ausencia de suficientes superficies de crecimiento y/o en presencia de altas concentraciones de inhibidores, el grado de saturación del carbonato cálcico del agua intersticial puede alcanzar valores elevados (Berner et al., 1970; Gaillard et al., 1989; Boudreau et al., 1992).

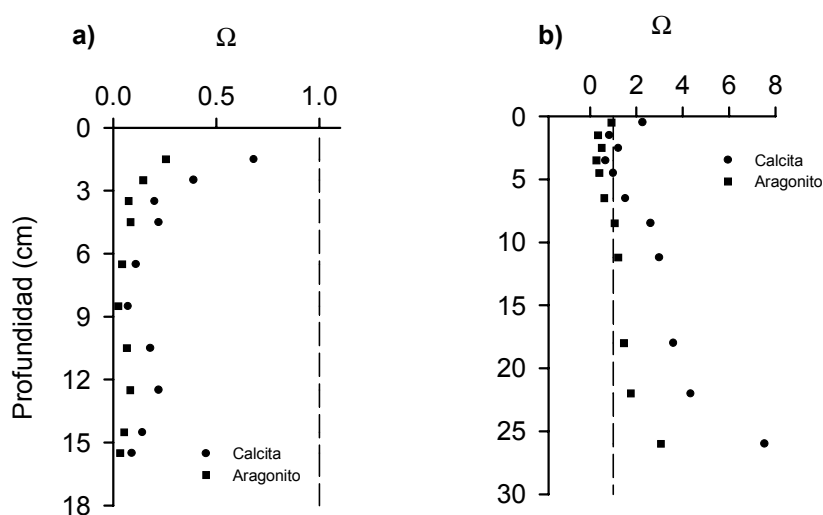


Figura 4.5. Perfil del grado de saturación (Ω) de la calcita y aragonito en el agua intersticial de sedimentos: **a)** Estación SA2 y **b)** Estación SA5.

Únicamente en las estaciones HU3, SA2, SA4, SA5 y SU2 hay evidencias de subsaturación de aragonito y/o calcita a pequeñas profundidades (SA4, SA5) o a lo largo de todo el perfil (HU3, SA2 y SU2). En la mayoría de ellas, esta subsaturación coincide con una disminución en la concentración de Ca^{2+} (Fig. 4.5.), que puede ser indicativo de la precipitación de CaCO_3 .

4.2.4. Análisis estadístico de los gradientes verticales obtenidos en el agua intersticial

Con objeto de determinar las causas principales de la varianza en la distribución de las sustancias estudiadas en el agua intersticial, se ha realizado un análisis de los perfiles verticales de las variables estudiadas en todas las áreas de estudio de forma conjunta,

así como de los de las estaciones del sur y del norte por separado. Para ello, se ha utilizado el método de Componentes Principales y se han considerado, en todos los casos, tres factores. En estos análisis conjuntos se han incluido sólo aquellas variables que habían sido medidas en todos los sistemas, de ahí que cada análisis tenga un número de variables distinto. Cuando el conjunto de datos muestreado es homogéneo, es de esperar que el primer factor tenga un valor propio mucho mayor que los restantes. En el caso en que sea heterogéneo, los valores propios son más parecidos y la varianza explicada queda más repartida entre los tres factores considerados.

Tabla 4.5. Abreviaturas de las distintas variables consideradas en el análisis factorial.

	Variable	Abreviatura
Sedimento	Profundidad (cm)	Prof.
	Porosidad	ϕ
	Carbono total (%)	C
	Carbono orgánico (%)	CO
	Sulfuros totales ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	S^{2-}
Agua intersticial	pH (SWS)	pH
	Carbono inorgánico (mM)	CID
	Bicarbonato (mM)	HCO_3^-
	Carbonato (mM)	CO_3^{2-}
	Dióxido de carbono (mM)	CO_2
	Producto de Ca^{2+} por CO_3^{2-} (mM) ²	CaCO_3
	Sulfato (mM)	SO_4^{2-}
	Cloruro (mM)	Cl^-

En la tabla 4.5. se incluyen las abreviaturas de las distintas variables consideradas en el análisis factorial. La tabla 4.6. recoge, en orden decreciente de contribución, las variables que tienen mayor peso en cada uno de los tres factores considerados en los análisis, así como el porcentaje de la varianza total que justifican. Aquellas variables cuyo peso está comprendido entre 0.5 y 0.7 se muestran entre paréntesis y por orden de importancia.

Análisis global

En este análisis global se han considerado un total de 17 estaciones, para algunas de las cuales se ha incluido las medidas realizadas en diferentes años (PR, GA y PA). El número total de variables consideradas son 10: prof., ϕ , CO, pH, CID, HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 ,

CaCO_3 y SO_4^{2-} . Los datos obtenidos en el análisis se presentan en la tabla 4.7., donde puede observarse que los tres factores obtenidos justifican el 71 % de la varianza total de los datos.

Tabla 4.6. Factores obtenidos en el análisis factorial y porcentaje de la varianza total que explican. Dentro de cada factor se incluyen las variables por orden de importancia. Se consideran aquellas cuyo peso es superior a 0.7 y entre paréntesis se introducen las que tienen una contribución entre 0.5-0.7.

ZONA	Factor 1	Factor 2	Factor 3	% Varianza total
Análisis conjunto	CID, HCO_3^- , CO_3^{2-} (CaCO_3)	pH, - CO_2 , (SO_4^{2-})	$-\phi$, (Prof., $-\text{SO}_4^{2-}$)	71
Norte	CID, HCO_3^- , CO_3^{2-} , CaCO_3	CO_2 , -pH, ($-\text{CO}_3^{2-}$)	Prof., ($-\phi$, CO)	70
Sur	HCO_3^- , CID, CO_2 , $-\text{SO}_4^{2-}$, (S^{2-})	CO_3^{2-} , pH, Prof., ($-\phi$)	(CO, CaCO_3 , ϕ , C)	66

El factor 1 explica un 32% de la varianza y puede relacionarse con la importancia de la producción de CID en todas las zonas como consecuencia de la degradación de la materia orgánica en el sedimento, tanto por procesos aerobios como anaerobios. El factor también hace referencia a que la concentración del carbono inorgánico en el agua intersticial está influida por los procesos de disolución/precipitación de CaCO_3 .

El segundo factor informa a cerca de las variaciones verticales de pH, que están ligadas a procesos diagenéticos como la sulfatorreducción. Ésta produce un aumento de la concentración de CO_2 y una disminución del pH debido a la liberación de protones, parte de los cuales pueden ser utilizados para la formación de sulfuros metálicos, fundamentalmente pirita. Este factor justifica un 23% de la varianza.

La relación inversa de la profundidad con la porosidad y la concentración de sulfato se encuentra recogida en el tercer factor, que representa el 16 % de la varianza. Como era de esperar, la concentración de sulfato experimenta una disminución con la profundidad como consecuencia de su utilización como aceptor de electrones en los procesos diagenéticos anaerobios.

A partir de este primer análisis general se deduce la importancia de la producción de carbono inorgánico disuelto en los sistemas estudiados, que se puede deber en gran medida a la sulfatorreducción, como ocurre en otros muchos sistemas costeros y a procesos de disolución de CaCO_3 . También indica que el pH experimenta importantes cambios como consecuencia de los distintos procesos que se producen en el sedimento, y que dichos cambios guardan relación con la concentración de CO_2 y SO_4^{2-} .

En la figura 4.6. se ha representado la distribución de variables con respecto a cada factor. Puede observarse cómo las variables tienen, generalmente, una participación en distintos factores. Este hecho se encuentra relacionado con la complejidad de los procesos que ocurren en el sedimento. Es de destacar, que en este análisis global, todas las variables guardan una relación positiva con el factor 1 (producción de CID), que informa de la importancia de la producción de carbono inorgánico en los sedimentos de las zonas estudiadas.

A pesar de estas características generales, existen diferencias importantes entre las áreas del norte y del sur, así como dentro de cada una de las zonas estuáricas estudiadas, como se comprueba en los siguientes análisis.

Zona Norte

Se consideraron 8 estaciones (SA2, SA3, SA4, SA5, SU2, SU3, UR2 y UR4) y las mismas variables que en el análisis global. Los tres factores considerados justifican, respectivamente, el 32, 23 y 15 % de la varianza total de los datos. Cabe destacar en este análisis el poco peso del sulfato dentro de los factores.

En este caso, el factor 1 recoge nuevamente la importancia de la producción de CID y su relación con el porcentaje de saturación de CaCO_3 . El segundo factor informa de las variaciones verticales del pH, que están relacionadas inversamente con las de CO_2 . Estas variaciones parecen estar ligadas a procesos diagenéticos y de disolución/precipitación de CaCO_3 . El factor 3 relaciona la disminución de la porosidad con la profundidad y describe el aumento que experimenta el CO en los primeros centímetros del sedimento

en muchas de las estaciones del norte, como se aprecia en los perfiles verticales del Anexo I.

En la figura 4.7. se muestra la distribución de las variables en el espacio de los factores (usando como coordenadas las correlaciones entre las variables y los ejes). En un análisis general, se observa que la profundidad está únicamente asociada al factor 3 (matriz geoquímica) con un valor próximo a uno. Este hecho informa acerca de la estratificación de la matriz geoquímica del sedimento y de que los procesos de regeneración de la materia orgánica (F1 y F2) no dependen de la profundidad del sedimento, sino de la disponibilidad de los aceptores de electrones. En este sentido, los perfiles verticales de CID y sulfato son generalmente muy suaves (Anexo I). La asociación positiva del pH con el factor 1, junto con la poca contribución del sulfato en éste, se puede deber a que en las zonas del norte estudiadas, la degradación del carbono orgánico se tenga lugar fundamentalmente por vías anaerobias distintas a la sulfatorreducción, en las que se produzca consumo de protones (e.g., oxidación de hierro y manganeso).

Zona Sur

En este análisis se consideraron 9 estaciones: HU1, HU3, HU4, PR, GA, PAE1, PAE2, PAE3 y PAE4. Salvo en las estaciones de Huelva, se incluyeron datos de muestreos realizados en dos épocas del año distintas. En este caso se han considerado 13 variables: prof., ϕ , CO, C, pH, CID, HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 , CaCO_3 , SO_4^{2-} , Cl y S^{2-} . La varianza total justificada por los tres factores es del 66 %, un poco inferior a la obtenida en la zona norte.

El factor 1 puede relacionarse con la producción de CID, pero en este caso, está fuertemente unida a una disminución de la concentración de SO_4^{2-} y a un aumento del contenido en sulfuros totales. Este hecho pone de manifiesto una mayor importancia de la sulfatorreducción en la degradación de la materia orgánica en los sedimentos de las zonas del sur, en comparación con las del norte. En los perfiles presentados en el Anexo I, se puede apreciar cómo en términos generales, se produce una mayor disminución de la concentración de sulfato con la profundidad en las estaciones del sur. El segundo factor, al igual que en los dos análisis anteriores, informa de la variación del pH con la

profundidad y su influencia en la distribución del carbonato, así como de la relación inversa entre la profundidad y la porosidad. El tercer factor relaciona la porosidad con el contenido de CO, de C total y de CaCO₃, y por tanto, parece más relacionado con la naturaleza de la matriz geoquímica.

La relación de las variables con los distintos factores se muestra en la figura 4.8. Se observa que salvo la porosidad (ϕ), ninguna variable está asociada a un único factor. Así, la profundidad está asociada a los factores 1 (producción de CID) y 2 (variaciones del pH relacionadas con los procesos diagenéticos), lo que indica la existencia estratificación de los procesos diagenéticos. Igualmente, el pH presenta siempre una relación inversa con el factor 1 y positiva con el 2, que informa de que la producción de CID en el sedimento se debe a procesos de oxidación que dan lugar a la liberación de protones, como la oxidación aeróbica, nitrato y sulfatorreducción. La participación activa de este último proceso se pone de manifiesto en las gráficas, donde el sulfato presenta un valor próximo a -1 en el eje de F1.

4.2.5. Flujos difusivos

Los flujos de carbono inorgánico por difusión se han obtenido a partir del gradiente de concentración en el agua intersticial por medio de la aplicación de la 1ª ley de Fick (Berner, 1976):

$$F = \phi D_s \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0}$$

donde F es el flujo a través de la interfase agua-sedimento, ϕ es la porosidad en la superficie del sedimento, D_s es el coeficiente de difusión en el sedimento, $\partial C/\partial z$ es el gradiente de concentración y z es la profundidad referida a la interfase agua-sedimento. D_s fue calculado a partir de la expresión empírica propuesta por Sweerts et al. (1991) (Ecuación 4.5) y los valores de D^0 recogidos en la tabla 4.3. El gradiente de concentraciones se ha obtenido a partir de los mejores ajustes lineales o exponenciales en los primeros centímetros del sedimento.

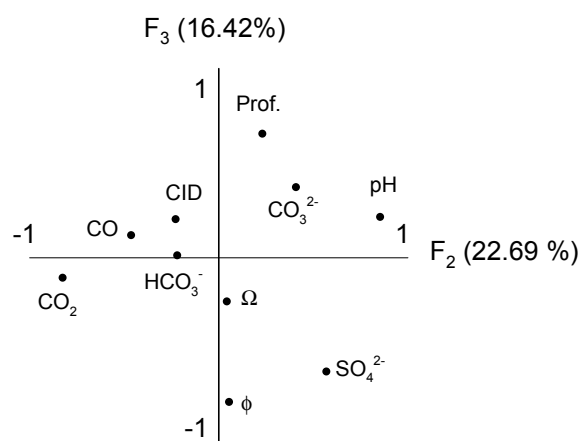
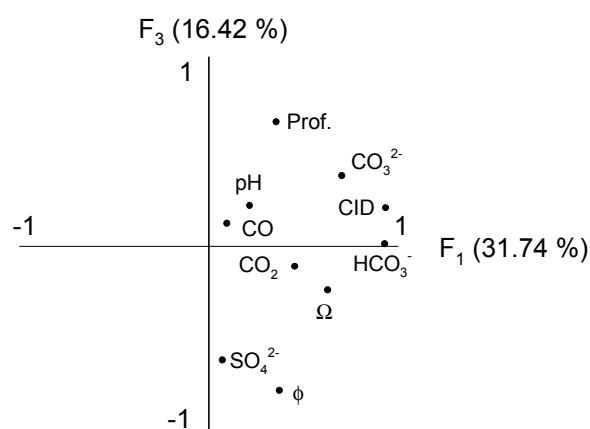
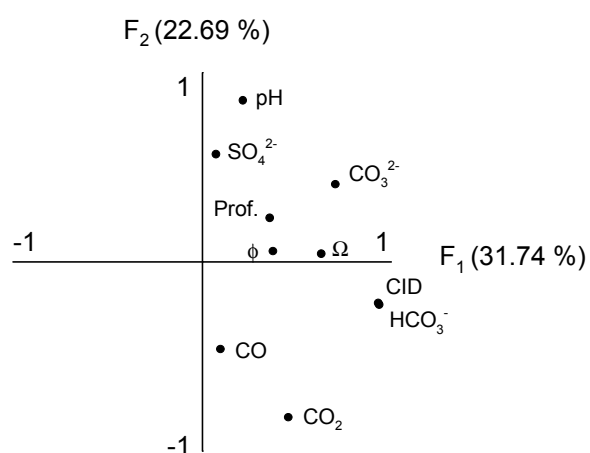


Figura 4.6. Distribución de las variables en el espacio de los factores en las zonas norte y sur estudiadas conjuntamente (se usan como coordenadas las correlaciones entre las variables y los ejes).

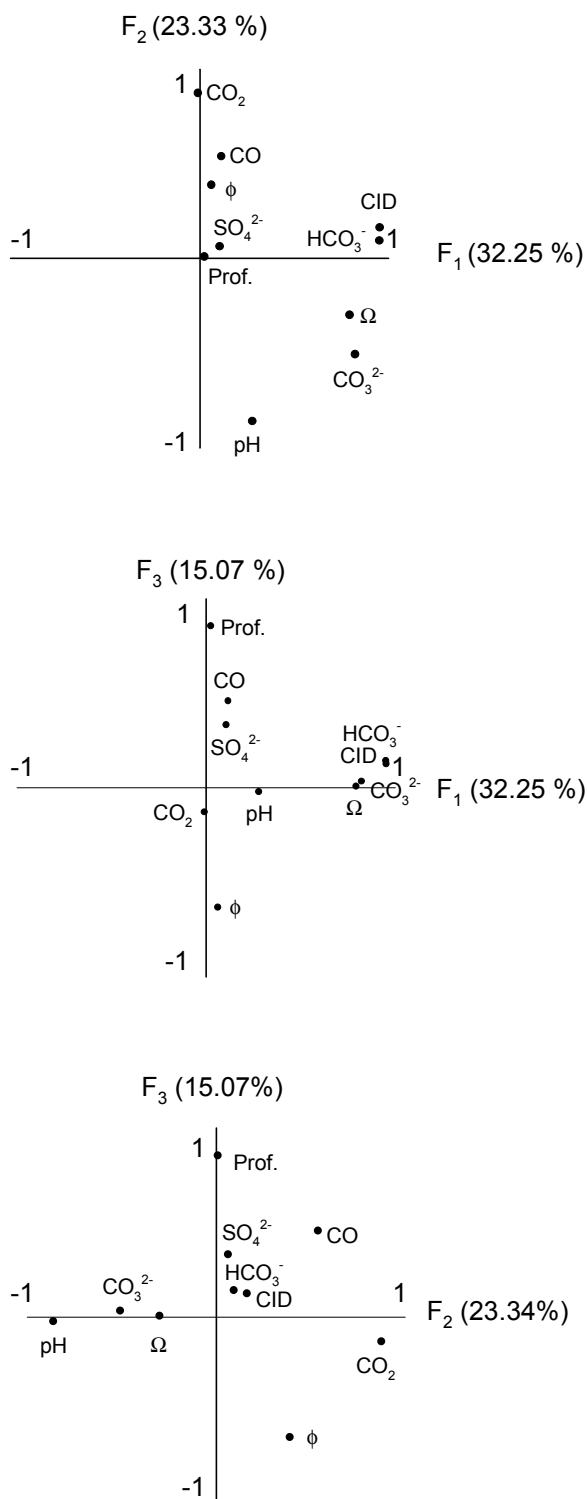


Figura 4.7. Distribución de las variables en el espacio de los factores en la zona norte estudiada (se usan como coordenadas las correlaciones entre las variables y los ejes).

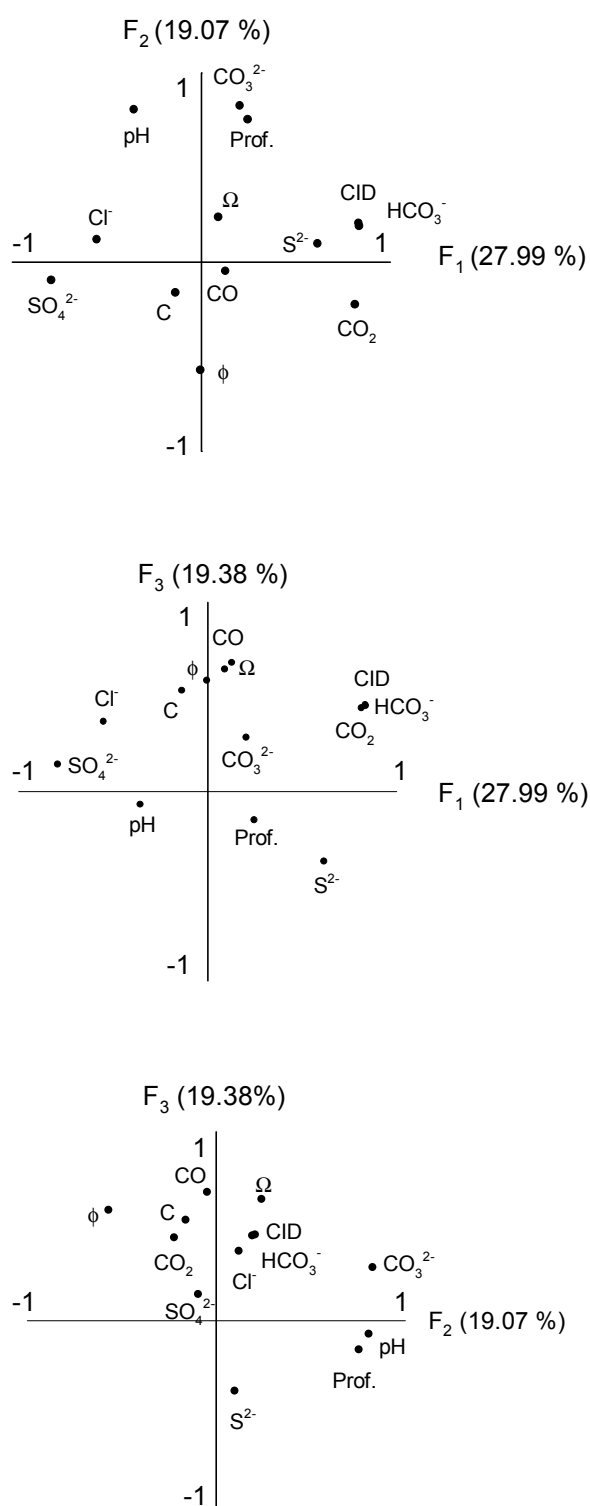


Figura 4.8. Distribución de las variables en el espacio de los factores en la zona sur estudiada (se usan como coordenadas las correlaciones entre las variables y los ejes).

Generalmente, los flujos difusivos de CID se suelen calcular utilizando el coeficiente de difusión a dilución infinita del bicarbonato (Sayles, 1981; Emerson et al., 1982; McNichols et al., 1988; Forja, 1990; Cai et al., 2000). En la mayoría de estos estudios el error cometido es muy pequeño, pues el HCO_3^- es la especie predominante en el agua de mar ($\text{pH} \sim 8.0$), mientras que el CO_2 constituye sólo el 1 % del CID total, y el CO_3^{2-} menos del 10%. Sin embargo, el CID no es realmente una especie individual, y su transporte por difusión puede verse afectado apreciablemente por el pH del medio (Boudreau, 1987). De hecho, cuando el pH del agua sobrenadante es alto, el flujo de CO_3^{2-} desde el agua intersticial puede ser significativo, mientras que si el pH es bajo (~ 6) se produce un flujo de CO_3^{2-} en sentido opuesto, hacia el sedimento (Cai et al., 2000). El CO_2 sin embargo, se difunde generalmente desde el agua intersticial y en algunos casos llega a alcanzar flujos difusivos elevados. Komada et al. (1998) y Cai et al. (2000) midieron flujos de dióxido de carbono muy superiores a los de bicarbonato y carbonato en estudios realizados en sedimentos con pH bajos (5.5 – 6). La dirección de la difusión del HCO_3^- a través de la interfase agua-sedimento puede cambiar dependiendo del valor del pH en el agua intersticial que está inmediatamente debajo de la interfase. En este sentido, los flujos difusivos de especies son procesos que requieren considerar los equilibrios de protonación de las especies del carbono inorgánico. Además, estos equilibrios adquieren una gran importancia cerca de la interfase, ya que existen importantes cambios de pH en esta zona como consecuencia de la diagénesis de la materia orgánica, la oxidación de sustancias reducidas y los procesos de disolución/precipitación de CaCO_3 (Boudreau, 1987).

Con objeto de establecer la importancia de los procesos de interconversión entre las distintas especies del carbono inorgánico sobre los flujos difusivos, se han probado tres algoritmos de cálculo diferentes sobre un conjunto de testigos seleccionados, representativos de las distintas zonas estudiadas (HU1, PR2, PA4E4 y SA4):

1. El método más riguroso consiste en obtener el flujo difusivo de CID como suma de los flujos difusivos de las distintas especies:

$$F_{\text{SUMA}} = F_{\text{CO}_2} + F_{\text{HCO}_3} + F_{\text{CO}_3} = \phi D_{\text{CO}_2} \left(\frac{\partial \text{CO}_2}{\partial z} \right)_{z=0} + \phi D_{\text{HCO}_3} \left(\frac{\partial \text{HCO}_3}{\partial z} \right)_{z=0} + \phi D_{\text{CO}_3} \left(\frac{\partial \text{CO}_3^2}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (4.9)$$

En la tabla 4.3. se recogen los coeficientes de difusión a dilución infinita del HCO_3^- , CO_3^{2-} y CO_2 .

2. El flujo difusivo puede calcularse de la forma “tradicional” a partir de los gradientes verticales de CID en el agua intersticial y el coeficiente de difusión del HCO_3^- , que es la especie mayoritaria a los pH usuales en sedimentos marinos:

$$F_{\text{CID}} = \phi D_{\text{HCO}_3} \left(\frac{\partial \text{CID}}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (4.10)$$

3. Komada et al. (1998) proponen otro procedimiento para calcular los flujos difusivos, que consiste en la utilización de un coeficiente de difusión “efectivo”, en el que se tiene en cuenta la proporción de cada una de las especies respecto al carbono inorgánico disuelto total:

$$D_{\text{CID}} = \alpha_0 D_{\text{CO}_2} + \alpha_1 D_{\text{HCO}_3} + \alpha_2 D_{\text{CO}_3} \quad (4.11)$$

Por lo tanto,

$$F_{\alpha} = \phi D_{\text{CO}_2} \left(\frac{\partial \alpha_0 \text{CID}}{\partial z} \right)_{z=0} + \phi D_{\text{HCO}_3} \left(\frac{\partial \alpha_1 \text{CID}}{\partial z} \right)_{z=0} + \phi D_{\text{CO}_3} \left(\frac{\partial \alpha_2 \text{CID}}{\partial z} \right)_{z=0} = \quad (4.12)$$

de donde:

$$F_{\alpha} = (\alpha_0 D_{\text{CO}_2} + \alpha_1 D_{\text{HCO}_3} + \alpha_2 D_{\text{CO}_3}) \phi \frac{\partial \text{CID}}{\partial z} + \text{CID} \phi \left(D_{\text{CO}_2} \frac{\partial \alpha_0}{\partial z} + D_{\text{HCO}_3} \frac{\partial \alpha_1}{\partial z} + D_{\text{CO}_3} \frac{\partial \alpha_2}{\partial z} \right) \quad (4.13)$$

donde α_i es la fracción de cada una de las especies respecto al carbono inorgánico disuelto que se obtiene a partir del pH y de las constantes de disociación del carbónico. Se debe tener en cuenta que este método es sólo una aproximación, y que el D_{CID} puede ser definido sólo cuando los α_i son constantes (cuando el pH es constante), o cuando $\alpha_1 \sim 1$ ($\alpha_0 \sim 0$, $\alpha_2 \sim 0$) como ocurre en la mayoría del agua intersticial de los sedimentos marinos. Sin embargo, en los sedimentos costeros los

“coeficientes de difusión efectivos” pueden variar apreciablemente con la profundidad.

Si se considera que la forma más exacta de calcular el flujo difusivo de carbono inorgánico disuelto es a partir de la suma de los flujos de cada una de las especies del carbónico (F_{SUMA}) (Cai et al., 2000; Mucci et al., 2000), el error que se comete al considerar el flujo calculado de la forma tradicional (F_{CID}) con los datos obtenidos en este trabajo está comprendido entre el 0.8 y 2.4 %, y al calcularlo a partir de los “coeficientes de difusión efectivos” el error varía entre 1.6 y 3.6 %. Debido a que en la gran mayoría de los sedimentos estudiados el bicarbonato es claramente la especie predominante (ver Anexo I) y a que el error que se comete al calcular el flujo a partir del perfil vertical del CID y el coeficiente de difusión del HCO_3^- es pequeño, para el resto de las estaciones el flujo difusivo se calculó de la forma tradicional (Tabla 4.7.). Se debe tener en cuenta que en la obtención de los flujos F_{SUMA} y F_{α} se pueden cometer importantes errores debido a los distintos ajustes empíricos que es necesario realizar para calcular los gradientes verticales de concentración. Sin embargo, el error cometido en F_{CID} al no considerar los flujos de cada una de las especies por separado, se compensa con la menor incertidumbre que se produce al minimizar el número de ajustes necesarios.

Tabla 4.7. Flujos difusivos de carbono inorgánico disuelto (CID) expresados en $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. F_{CID} es el flujo difusivo calculado a partir del gradiente del CID y el coeficiente de difusión del HCO_3^- , F_{SUMA} es el flujo calculado por la suma de los flujos difusivos de las tres especies y F_{α} es el flujo calculado teniendo en cuenta los “coeficientes de difusión efectivos”.

Estación	F_{HCO_3}	F_{CO_3}	F_{CO_2}	F_{CID}	F_{SUMA}	F_{α}
PR2	3.418	0.108	0.005	3.569	3.526	3.594
HU1	15.570	0.295	0.697	16.402	16.564	16.300
P4D	9.616	0.103	0.281	9.909	10.000	9.636
SA4	1.428	0.010	0.078	1.479	1.515	1.542

Muchos autores (Sayles, 1985; Charpy-Roubaud et al., 1996; Hammond et al., 1999; Mucci et al., 2000) incluyen en el cálculo de los flujos difusivos las concentraciones de la especie a estudiar en el agua sobrenadante ($z = 0 \text{ cm}$). Generalmente, la inclusión de este valor aumenta el gradiente de concentración con la profundidad, por lo que se obtienen flujos difusivos más elevados y más próximos a los flujos calculados con cámaras bentónicas. Esta técnica es especialmente importante cuando la resolución

espacial no es elevada, ya que aumenta el número de medidas cerca de la interfase. Para los testigos seleccionados anteriormente (PR2, HU1, PA4E4 y SA4), se comparan en la tabla 4.8. los flujos difusivos sin incluir e incluyendo la concentración de CID en el agua sobrenadante. Puede observarse cómo existe un aumento considerable de los flujos difusivos, como consecuencia del aumento del gradiente en la interfase $(\partial \text{CID} / \partial z)_{z=0}$.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, se ha optado por calcular los flujos difusivos de CID con el método tradicional y considerando la concentración en el agua sobrenadante (tabla 4.9.). Los flujos obtenidos están en concordancia con los descritos para otras zonas costeras (Hammond et al., 1999; Cai et al., 2000; Mucci et al., 2000). Se observa que en las estaciones del sur se obtienen flujos difusivos mayores que en las del norte, a pesar de tener un menor contenido en carbono orgánico en los sedimentos, lo que es indicativo de una mayor actividad diagenética.

Tabla 4.8. Flujos difusivos de carbono inorgánico disuelto sin considerar la concentración de CID en el agua sobrenadante (F_{CID}) y considerándola (F^*_{CID}).

Estación	F_{CID} ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	F^*_{CID} ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
PR2	3.569	5.443
HU1	16.402	25.176
PA4E4	9.909	9.799
SA4	1.479	2.048

En las figuras 4.9., 4.10. y 4.11. se muestra la evolución de los flujos difusivos medios de CID con el contenido de CO de los sedimentos superficiales, con la salinidad y la temperatura para las cuatro zonas estuáricas estudiadas. No se puede hablar de una tendencia general clara debido a la gran heterogeneidad existente entre los sistemas estudiados, así como a la variabilidad propia de cada uno de ellos. En líneas generales, se observa un aumento de los flujos a medida que el contenido de carbono orgánico y la temperatura son mayores (Fig. 4.9 y 4.11.).

En los estuarios del norte (Saja-Besaya, Odiel y Oka) se observa una disminución de los flujos a medida que aumenta la salinidad. En los dos estuarios del sur, Palmones y Odiel, el comportamiento es el contrario, debido a que en estas zonas aumenta el contenido de CO a medida que las estaciones de muestreo están más próximas al mar.

Tabla 4.9. Flujos difusivos de carbono inorgánico disuelto (F) en las diferentes estaciones de muestreo estudiadas. Se incluye la porosidad de los sedimentos superficiales (ϕ), el número de datos considerados (n) en el ajuste, el tipo de ajuste (lineal o exponencial) y el coeficiente de correlación (r).

Estación	ϕ	n	Tipo de ajuste	r	F (mmol m ⁻² d ⁻¹)
HU1	0.551	12	$C = a - b e^{-cz}$	0.961	25.176
HU2	--	--	--	--	--
HU3	0.475	6	$C = a - b e^{-cz}$	0.918	0.576
HU4	0.420	13	$C = a - b e^{-cz}$	0.885	2.005
PR2	0.735	13	$C = a - b e^{-cz}$	0.924	5.443
PR3	0.835	13	$C = a - b e^{-cz}$	0.842	1.747
GA2	0.615	12	$C = a - b e^{-cz}$	0.890	0.537
GA3	0.516	13	$C = a - b e^{-cz}$	0.791	0.137
PA1E1	--	--	--	--	--
PA1E2	0.665	12	$C = a - b e^{-cz}$	0.983	0.742
PA1E3	0.517	9	$C = a - b e^{-cz}$	0.976	6.662
PA1E4	--	--	--	--	--
PA2E1	--	--	--	--	--
PA2E2	0.460	13	$C = a - b e^{-cz}$	0.899	2.921
PA2E3	0.863	13	$C = a - b e^{-cz}$	0.854	8.950
PA2E4	0.653	13	$C = a - b e^{-cz}$	0.900	0.987
PA3E1	0.581	5	$C = a - b e^{-cz}$	0.998	3.931
PA3E2	0.654	9	$C = a - b e^{-cz}$	0.896	31.387
PA3E3	0.755	6	$C = a - b e^{-cz}$	0.986	17.874
PA3E4	0.661	8	$C = a + b z$	0.974	22.835
PA4E1	0.725	--	--	--	--
PA4E2	0.710	10	$C = a - b e^{-cz}$	0.988	17.874
PA4E3	0.728	12	$C = a - b e^{-cz}$	0.991	5.138
PA4E4	0.684	13	$C = a - b e^{-cz}$	0.985	9.799
SA2	0.529	5	$C = a - b e^{-cz}$	0.996	9.763
SA3	0.418	10	$C = a - b e^{-cz}$	0.905	1.048
SA4	0.512	9	$C = a - b e^{-cz}$	0.852	2.048
SA5	0.329	11	$C = a - b e^{-cz}$	0.909	2.678
SU2	0.413	7	$C = a - b e^{-cz}$	0.972	0.559
SU3	0.452	8	$C = a - b e^{-cz}$	0.967	1.695
UR2	0.345	3	$C = a - b e^{-cz}$	> 0.999	6.044
UR4	0.413	5	$C = a + b z$	0.952	6.518

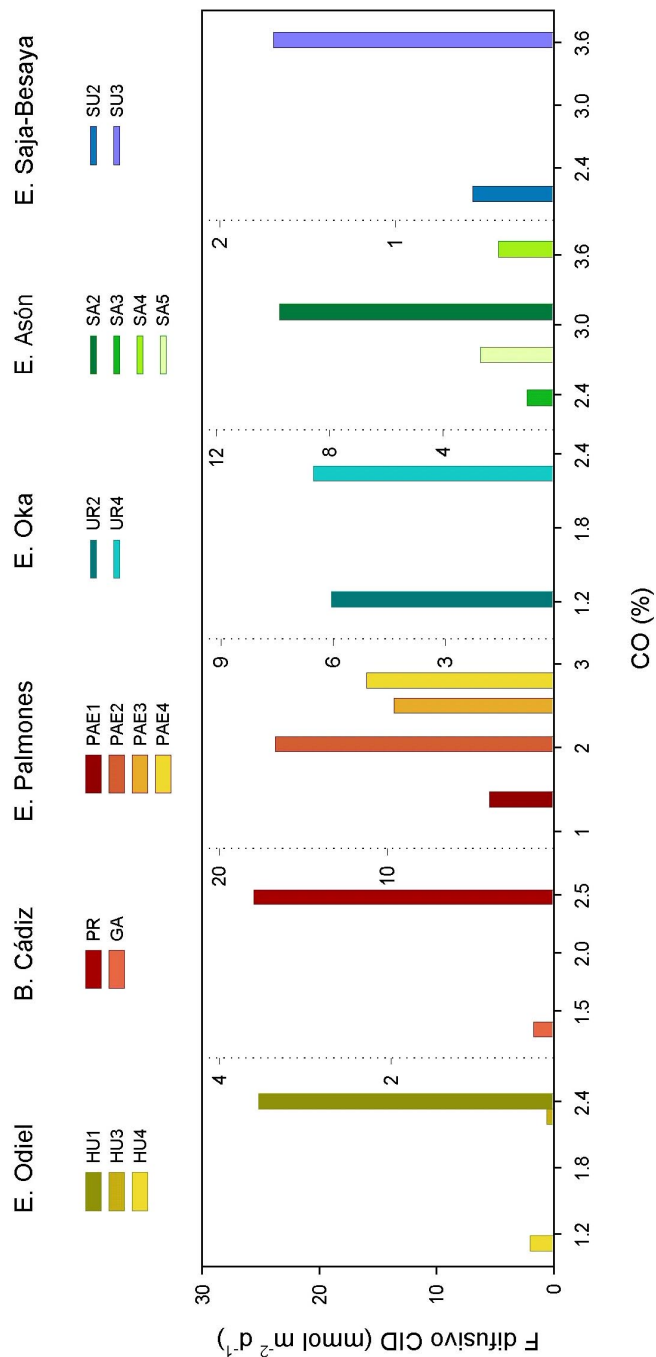


Figura 4.9. Evolución de los flujos difusivos de CID ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) con el contenido de CO (%) de los sedimentos superficiales en las estaciones estudiadas.

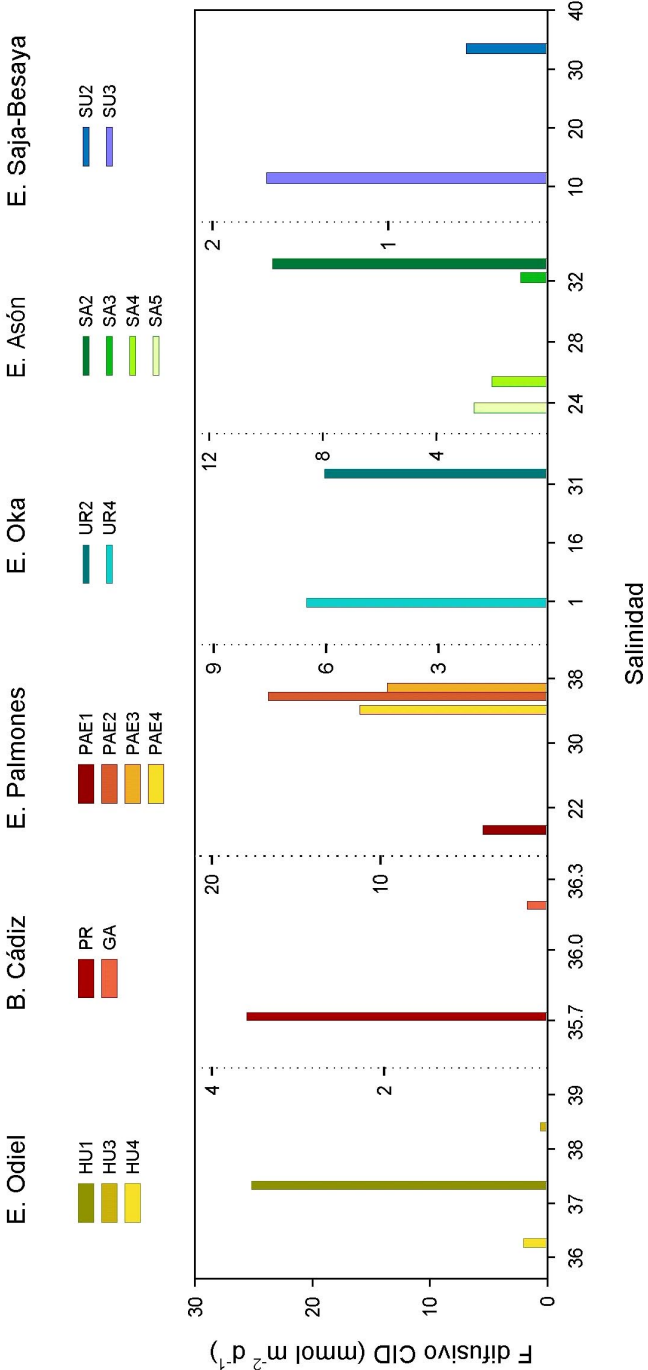


Figura 4.10. Evolución de los flujos difusivos de CID ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) con la salinidad en las estaciones estudiadas.

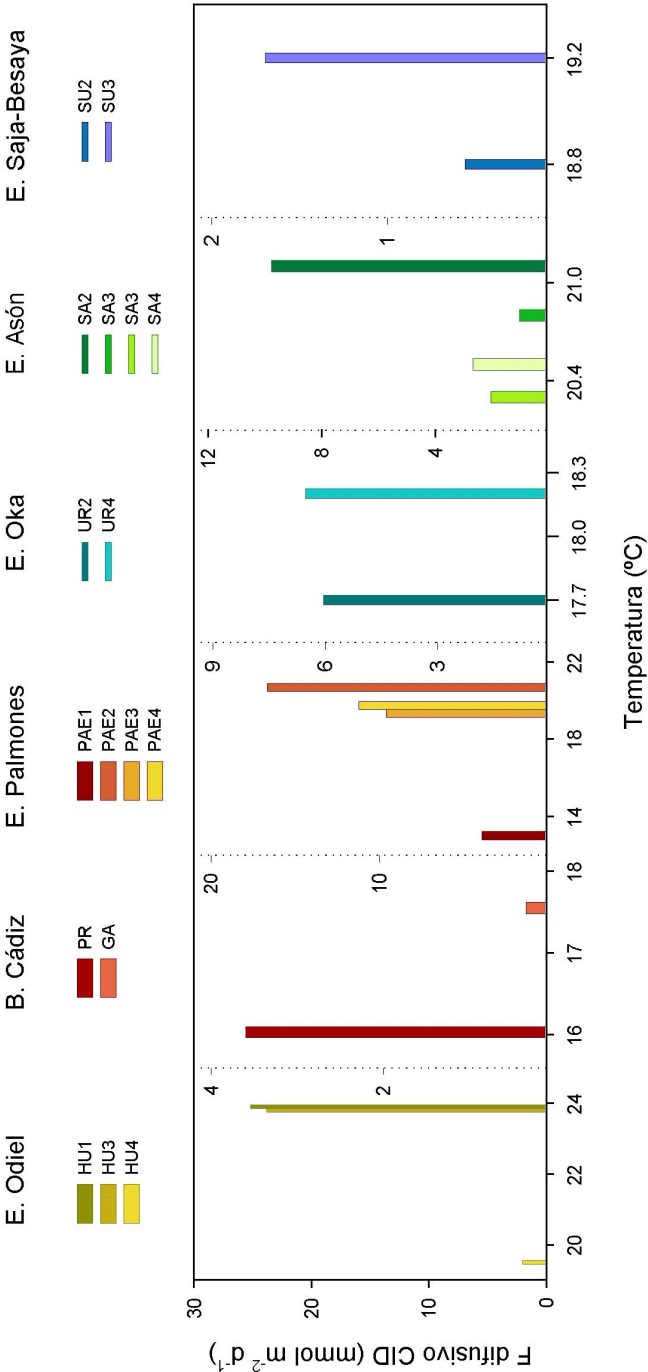


Figura 4.11. Evolución de los flujos difusivos de CID (mmol m⁻² d⁻¹) con la temperatura en las estaciones estudiadas.

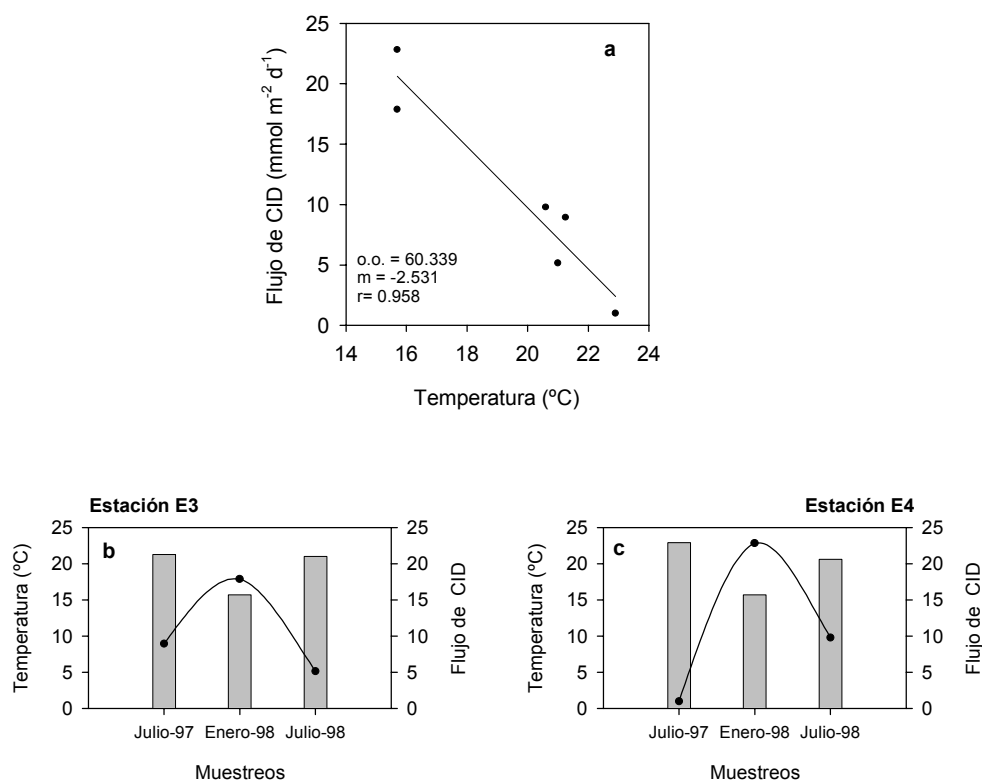


Figura 4.12. a) Relación entre el flujo difusivo de CID ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y la temperatura en las estaciones E3 y E4. **b) y c)** Evolución estacional de la temperatura (barras) y de los flujos difusivos de CID (líneas) en las estaciones E3 y E4.

De los estuarios estudiados en el único en el que se han realizado muestreos estacionales ha sido en el del río Palmones. Hay una clara diferencia estacional en los flujos difusivos de carbono inorgánico, que varía de un año a otro, lo que refleja la influencia de la temperatura y del aporte de carbono orgánico en la intensidad con la que se producen los procesos diagenéticos (Aller, 1980a; Aller y Benninger, 1981; Klump y Martens, 1981; Elderfield et al., 1981; Pomeroy y Deibel, 1986; Thamdrup et al., 1998; Kostka et al., 1999). Así por ejemplo, los flujos medidos en el verano de 1997 (PA2) son mayores que los calculados en abril de ese mismo año (PA1). Sin embargo, en las medidas realizadas en enero (PA3) y en julio de 1998 (PA4) los flujos son mayores en invierno que en verano, contrariamente a lo que cabría esperar. Esto se puede deber a diversas causas, como las lluvias producidas en el otoño-invierno de 1998, que produjeron el arrastre de importantes cantidades de materia orgánica, o la rápida mineralización de ésta, así como una menor actividad de la macrofauna en esta época del año. También podría deberse a la existencia de un mayor aporte de materia orgánica

procedente de las industrias próximas al río. Así, en los testigos tomados en enero de 1998, el grado de curvatura de los perfiles es más acusado que en los de Julio de ese mismo año, lo que nos indica que la materia orgánica se ha degradado más rápidamente en invierno. Esto está en concordancia con los estudios realizados por Kostka et al. (1999) en sedimentos costeros del Ártico, donde se encontró que las comunidades microbianas responden más a los aportes o disponibilidad de carbono orgánico que a la temperatura. En la figura 4.12. se ha representado la variación de los flujos difusivos de CID con la temperatura para las estaciones E3 y E4 del estuario del río Palmones. Se observa cómo los flujos difusivos en estas estaciones son mayores en invierno (PA3) que en verano (PA2 y PA4). Hammond et al. (1999) en un estudio realizado en zonas costeras próximas al río Po, comprobaron que los flujos difusivos de CID se duplicaban en las estaciones donde el aporte de materia orgánica era mayor, independientemente de las variaciones de temperatura.

5. FLUJOS BENTÓNICOS DE CARBONO INORGÁNICO y OXÍGENO EN SISTEMAS COSTEROS

5.1. ANTECEDENTES

La regeneración bentónica es el resultado de un elevado número de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en el sedimento y a través de los cuales se produce la remineralización de la materia orgánica y la difusión de los productos de su degradación al agua sobrenadante, donde pueden ser utilizados por el fitoplancton. Como consecuencia de la regeneración bentónica de la materia orgánica existe una producción neta de carbono inorgánico y nutrientes en los sedimentos, así como un intenso consumo de oxígeno. En lo que respecta al carbono inorgánico, este proceso provoca un aumento de su concentración en la columna de agua, que es importante en los sistemas costeros (e.g., Andersen y Hargrave, 1984; Mackin y Swider, 1989; Forja et. al., 1994; López et. al., 1995). Por otra parte, esta regeneración bentónica de nutrientes es en gran medida responsable del mantenimiento de la alta productividad primaria que caracterizan las zonas litorales.

En las últimas décadas se han desarrollado varias técnicas para cuantificar la intensidad con que se produce la regeneración bentónica y, en consecuencia, el intercambio de especies inorgánicas del C, N y P a través de la interfase agua-sedimento. Estos procedimientos pueden catalogarse en dos grandes grupos: a) Indirectos, que estiman la regeneración bentónica a partir de uno de los mecanismos involucrados en este proceso y b) Directos que miden el efecto final de la regeneración, que es la transferencia de especies desde el sedimento hasta la columna de agua.

Los primeros se basan en medir la velocidad de degradación de la materia orgánica a partir de la cual se produce la liberación de los nutrientes al agua intersticial o en calcular los flujos difusivos que se generan como consecuencia de los gradientes verticales de concentración que existen en ese medio. Son métodos cuya validez requiere que ambos procesos -mineralización y difusión- se encuentren acoplados y que, además, no existan causas que alteren los flujos difusivos a través de la interfase.

Los métodos directos implican la incubación de una parcela de sedimento junto con un volumen determinado de agua sobrenadante, y la medida del aumento (o disminución) de

la concentración de especies como consecuencia de los flujos bentónicos. Existen dos posibilidades: hacer esa incubación en el laboratorio con un testigo de sedimento o hacerla *in situ*, delimitando el sistema a estudiar (agua + sedimento) mediante una cámara bentónica.

A continuación se describen los cuatro procedimientos más utilizados en orden creciente de aproximación a la medida del valor real del flujo bentónico.

5.1.1. Procedimientos indirectos para la medida de la regeneración bentónica de nutrientes y carbono inorgánico

a) Medida de las actividades enzimáticas potenciales

Se basan en caracterizar los principales mecanismos por los que se produce la degradación de la materia orgánica por medio de las medidas de las actividades potenciales de algunas enzimas responsables de estos procesos. En general, la técnica consiste en incubar una muestra de sedimento en presencia de un sustrato específico y adecuado a la actividad enzimática que se desea determinar, y medir a lo largo del tiempo la disminución de su concentración o el aumento que experimenta la de algún producto de reacción. En el medio marino, tiene interés el estudio de las actividades fosfatásica, amonificadora y sulfatorreductora (Brisou, 1982). En el caso de la actividad fosfatásica, su cuantificación se realiza a partir de un sustrato específico (p-nitrofenilfosfato) (Walter y Schütt, 1974), y para la sulfatorreducción y amonificación se mide, respectivamente, la liberación de H_2S y amonio (Amengual y Castellví, 1983). En la actualidad muchas de estas actividades se miden por medio de técnicas radioisotópicas (Jørgensen, 1977; Hattori, 1982; Nielsen, 1992). Así, por ejemplo, la sulfatorreducción se suele medir utilizando $^{35}SO_4^{2-}$ como radiotrazador (Jørgensen, 1978; Canfield et al., 1993b; Rysgaard et al., 1998) y la desnitrificación realizando un seguimiento de la concentración de $^{15}NO_3^-$ en el medio de cultivo (Goering y Pamatmat, 1970; Nielsen, 1992; Rysgaard et al., 1995). El hecho de que la incubación se realice en unas condiciones controladas, principalmente de temperatura y pH, así como que el sustrato de la degradación pueda no existir habitualmente en el medio natural, hacen que reciban

el calificativo de potenciales las actividades enzimáticas medidas de esta manera.

El estudio de las actividades enzimáticas se encuentra relacionado con la producción bentónica de carbono inorgánico, y permite comparar la capacidad regeneradora de nutrientes de distintos sistemas (Blasco et al., 1986), así como estimar como varía esta capacidad en un mismo lugar a lo largo del tiempo (Castellví et al., 1981).

b) Perfiles de concentración en el agua intersticial

Los flujos de nutrientes a través de la interfase agua-sedimento pueden obtenerse a partir de los perfiles verticales de concentración en el agua intersticial y por medio de la aplicación de la 1ª ley de Fick (Berner, 1976):

$$F = \phi D_s \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0}$$

donde F es el flujo de especies a través de la interfase, ϕ es la porosidad en la interfase, D_s es el coeficiente de difusión en la parte superficial de sedimento y z es la profundidad en el sedimento referida a la interfase. Numerosos autores han calculado los flujos de nutrientes por difusión utilizando la expresión anterior (Aller, 1980a; Aller y Benninger, 1981; Klump y Martens, 1981; Forja et al., 1994; Glud et al., 1995; López et al., 1995; Hulth et al., 1997; Alperin et al., 1999; Burdige et al., 1999; Hammond et al., 1999; Ortega et al., 1999; Ponce et al., 1999).

La estimación de los flujos bentónicos a partir de los perfiles verticales en el agua intersticial puede conducir a errores importantes, debido fundamentalmente a que este procedimiento no considera la potenciación de los flujos que provocan los procesos de irrigación de la macrofauna bentónica (Aller, 1980b; McCaffrey et al., 1980; Aller et al., 1985; Forja y Gómez-Parra, 1998; Sandnes et al., 2000). Además, la exactitud de los valores obtenidos para los flujos por difusión pueden estar muy limitados por la propia resolución espacial de las medidas a lo largo del testigo de sedimento. Por esta razón, actualmente se tiende a estudiar los perfiles verticales de algunos compuestos (fundamentalmente del oxígeno disuelto, pH, pCO_2 y H_2S) en una escala de profundidades de μm por medio de microelectrodos (Cai y Reimers, 1993; De Beer et al.,

1997; Jahnke et al., 1997; Komada et al., 1998; Cai et al., 2000; Wieland y Kühl, 2000a, 2000b) o sensores de fibra óptica (Glud et al., 1996b). Otro inconveniente de este procedimiento es que el diámetro usual de los cores utilizados en el estudio de los sistemas litorales es del mismo orden de magnitud (cm) que las heterogeneidades que presentan los sedimentos superficiales de estas zonas (Gómez-Parra y Frutos, 1987), lo que cuestiona su reproducibilidad.

La conjunción de los dos primeros efectos produce generalmente una subestimación de los flujos bentónicos cuando se cuantifican a partir de variaciones verticales de concentración en el agua intersticial. Algunos autores han medido simultáneamente en un mismo ecosistema el flujo de nutrientes a partir de los perfiles verticales en agua intersticial y utilizando cámaras bentónicas. De estos trabajos se desprende que los flujos bentónicos medidos con cámaras son del orden de 2.3 a 7 veces mayores que los medidos mediante perfiles en el sedimento (Elderfield et al., 1981; Lyons et al., 1982; Hopkinson, 1987), aunque también se encuentren valores de hasta 25 en el caso del SiO_2 (Rutgers van der Loeff et al., 1984). En esta misma línea, Archer y Devol (1992) encontraron en la plataforma continental de Washington, que los flujos bentónicos de oxígeno medidos con cámaras superaban con un factor de 3-4 a los flujos difusivos.

5.1.2. Procedimientos para la medida directa de la regeneración bentónica de nutrientes y carbono inorgánico

a) Incubación de testigos

La incubación de testigos está basada en el mismo principio que la utilización de cámaras bentónicas: se aísla una porción de sedimento y se miden las variaciones de concentración de la sustancia estudiada en el agua sobrenadante a lo largo del tiempo.

Generalmente los testigos suelen ser de PVC (Boucher et al., 1994) o metacrilato (Andersen y Hargrave, 1984; Dollar et al., 1991; Canfield et al., 1993a; Hulth et al., 1997; Rysgaard et al., 1998) y sus dimensiones son muy variables (de centímetros a metros). En lugares poco profundos se suelen tomar manualmente por buzos (Boucher et

al., 1994), mientras que en zonas muy profundas su obtención se realiza por medio de aparatos sumergibles que pueden tomar varios testigos al mismo tiempo (Canfield et al., 1993a; Kostka et al., 1999).

La incubación de testigos puede realizarse sin que exista una renovación del agua sobrenadante (procedimiento estático) o con una sustitución continua del agua sobrenadante por medio de pequeñas bombas peristálticas (procedimiento continuo). En ambos casos, los testigos se suelen mantener a la misma temperatura que el agua del fondo oceánico de donde fueron tomados. La incubación con flujo estático ha sido ampliamente utilizada en la determinación de la demanda bentónica de oxígeno (Edberg y Hofsten, 1973; Pamatmat, 1971a, 1971b, 1973; Bowman y Delfino, 1980). En estos estudios se les suele poner tapas a los testigos para evitar la salida de gases y se mantiene el agua sobrenadante en continua agitación para evitar su posible estratificación (Andersen y Hargrave, 1984; Boucher et al., 1994; Canfield et al., 1993a; Giblin et al., 1997; Hulth et al., 1997).

Las incubaciones en flujo continuo presentan la ventaja de que pueden regularse fácilmente las condiciones en que se encuentra el agua sobrenadante, de forma que se asemejen en un mayor grado a las naturales. De hecho, en estudios recientes, los testigos se sumergen en tanques de incubación llenos del agua del fondo oceánico de donde han sido tomados. Este agua, que es la que va a fluir por los testigos, permanece a la temperatura medida *in situ* y lleva una mezcla de gases que permite mantener los valores iniciales de O₂, CO₂ y pH en el agua sobrenadante (Glud et al., 1994a, 1998, 1999). La homogenización del agua sobrenadante se asegura por medio de un agitador colocado en la pared o en la parte superior del testigo.

La incubación en flujo continuo se ha aplicado fundamentalmente a la cuantificación de los flujos bentónicos de nutrientes (e.g., Elderfield et al., 1981; Jørgensen y Sørensen, 1985). Sin embargo, cada vez hay más autores que utilizan esta técnica para estudiar la velocidad de remineralización de la materia orgánica a partir de los flujos bentónicos de O₂ y CID (e.g., Kristensen et al., 1991; Giblin et al., 1997) y para seguir la evolución temporal de los perfiles de estas sustancias en el agua intersticial (Aller y Yingst, 1980; Crill y Martens, 1983; Klump y Martens, 1989; Thamdrup y Canfield, 1996; Hulth et al., 1997; Rysgaard et al., 1998). Esta técnica también se ha utilizado para establecer la influencia de distintas especies de macrofauna y de algas sobre los flujos bentónicos

(Andersen y Hargrave, 1984; Widbom y Elmgren, 1988; Childress et al., 1989; Christensen et al., 2000).

En la actualidad se están desarrollando técnicas en las que no se incuban directamente los testigos, sino que el sedimento es dividido en varias secciones que se introducen en el interior de bolsas en atmósfera inerte y se sigue la evolución de la sustancia a estudiar a lo largo del tiempo (Canfield et al., 1993a, 1993b; Thamdrup et al., 1994; Thamdrup y Canfield, 1996; Kostka et al., 1999; Glud et al., 2000). Dependiendo de la velocidad que presentan los procesos estudiados, el periodo de incubación puede ir desde horas a días (Thamdrup y Canfield, 1996; Glud et al., 2000).

Las técnicas de incubación de testigos para la determinación de flujos bentónicos han sido utilizadas por numerosos autores, quienes sostienen que en ecosistemas poco profundos, dan resultados comparables a las medidas con cámaras bentónicas (Pamatmat, 1971a, 1973; Davies, 1975; Bowman y Delfino, 1980; Aller y Benniger, 1981). Sin embargo, Glud et al. (1994a) al estudiar flujos *in situ* y difusivos de oxígeno, comprobaron que las diferencias entre estas dos técnicas se hacen cada vez más evidentes a medida que aumenta la profundidad de la columna de agua. Edberg y Hofsten (1973) encontraron que los valores de la demanda bentónica de oxígeno medida con cámaras eran mayores que los obtenidos incubando testigos. Por el contrario, otros autores (Smith y Hinga, 1983; Reimers et al., 1986; Jahnke et al., 1989) encontraron que los flujos de oxígeno medidos en testigos incubados eran mayores que los medidos por cámaras. Este hecho se puede deber a diversas causas, tales como la descompresión de los testigos tomados a partir de ciertas profundidades o cambios de la temperatura durante la obtención y transporte o la muerte de organismos durante la descompresión. Después de comparar ambas técnicas, Florek y Rowe (1983) consideran que son preferibles las medidas con cámaras bentónicas, ya que reproducen mejor las condiciones naturales y se produce una alteración mínima del sedimento. Glud et al. (1994a) compararon las medidas de la demanda bentónica de oxígeno con cámaras y mediante incubación de testigos en el Sur del Océano Atlántico, y llegaron a la conclusión de que las medidas *in situ* son necesarias para comprender correctamente la diagénesis primaria y el comportamiento del oxígeno en el fondo oceánico, pues con este tipo de medida, además de abarcar una mayor zona de estudio, la fauna bentónica apenas se ve perturbada.

En el caso de cuantificación de flujos bentónicos a partir de la técnica de incubación en bolsas, el efecto parece ser el contrario. Kostka et al. (1999) encontraron que los flujos obtenidos por esta técnica presentan variaciones de las concentraciones de las sustancias a estudiar, similares a las obtenidas con cámaras bentónicas, aunque sus valores son del orden de 1.5 veces mayores. Análogamente, Glud et al. (2000) compararon los flujos bentónicos obtenidos con técnicas de incubación en bolsas, con testigos y con cámaras bentónicas. Llegan a la conclusión de que la incubación en bolsas proporciona flujos consistentes con los medidos con otros procedimientos, aunque en algunos casos sus valores son sensiblemente mayores a los obtenidos con otros procedimientos.

b) Medida con cámara bentónica

De todas las técnicas que existen para la determinación de flujos de sustancias a través de la interfase agua-sedimento, la utilización de las cámaras bentónicas es la que permite una medida más real del metabolismo bentónico (Aller y Yingst, 1980; Callender y Hammond, 1982; Anderson et al., 1986; Devol, 1987). De hecho, las medidas *in situ* han proliferado notablemente en las dos últimas décadas, habiéndose llevado a cabo en un gran número de ambientes marinos, desde zonas intermareales (Anderson et al., 1986; Dollar et al., 1991; Forja y Gómez-Parra, 1998) hasta profundidades cercanas a los 6000 m (Smith, 1987). También se han utilizado cámaras bentónicas para cuantificar los flujos bentónicos en el interior de mesocosmos, en experimentos que exigían condiciones de trabajo muy controladas (Hunt, 1983; Doering et al., 1987).

El flujo de nutrientes a través de la interfase se calcula aplicando la definición de flujo:

$$F = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{t=0} \quad (5.1)$$

donde F es el flujo expresado como unidades de masa por unidad de superficie y tiempo, R es la relación entre la superficie incubada por la cámara y el volumen de agua que contiene y $(\partial C / \partial t)_{t=0}$ es el gradiente temporal de concentración a tiempo cero, que se determina siguiendo la variación de la concentración en el interior de la cámara de la especie estudiada a lo largo del tiempo.

Una de las principales cuestiones que se deben tener en cuenta en la construcción de las cámaras bentónicas son las dimensiones, ya que las variaciones de concentración que experimentan las especies estudiadas dependen directamente del valor de R . Su elección se debe realizar en función de los flujos esperados y de los tiempos de fondeo previstos. Generalmente suele oscilar entre 3 y 8 m^{-1} (e.g., Hansen et al., 1980; Flint, 1985; Dollar et al., 1991; Viaroli et al., 1996; Forja et al., 1998), aunque se han empleado valores de R en torno a 1.5 m^{-1} (Balzer et al., 1983) y mayores de 10 m^{-1} (Hinga et al., 1979; Santschi et al., 1983; López et al., 1995; Hammond et al., 1996). Además de la relación superficie/volumen, es importante la superficie total que delimita la cámara, ya que los sedimentos marinos presentan microheterogeneidades en su constitución y composición que se manifiestan incluso a escala de centímetros (Williams et al., 1985). Los tamaños de las cámaras empleadas hasta la fecha han sido muy variables, desde cámaras relativamente pequeñas, como las empleadas por Hinga et al. (1979) que cubren una superficie de 0.044 m^2 y poseen un volumen de 3.5 L, hasta otras de grandes dimensiones, como las utilizadas por Balzer et al. (1983) que abarcan una superficie de 3.14 m^2 y contienen 2094 L de agua. A medida que aumenta la superficie cubierta por la cámara, también disminuye la influencia que tienen las variaciones espaciales de la macrofauna bentónica presente en las zonas estudiadas sobre los valores de los flujos bentónicos.

Las cámaras bentónicas suelen ser de tres formas: Semiesféricas (Hansen et al., 1980; Hopkinson y Wetzel, 1982; Forja, 1991; López et al., 1995), cilíndricas (Anderson et al., 1986; Sundby et al., 1986; Viaroli et al., 1996; Glud et al., 1996a) y cuadrangulares (Smith et al., 1979; Santschi et al., 1983; Glud et al., 1994a, 1996). Generalmente las cámaras suelen ser opacas, para evitar el consumo de nutrientes y la producción de oxígeno como consecuencia de la fotosíntesis. En otros casos se han utilizado cámaras transparentes, ya sea porque se trabajó a profundidades a las que no llegaba la luz (Smith, 1974; Rutgers van der Loeff, 1984; Balzer et al., 1985), o porque se estudiaba la acción del microfitobentos en el proceso global de la transferencia de especies químicas a través de la interfase agua-sedimento (e.g., Herndl et al., 1989; Viaroli et al., 1996).

En la mayoría de los estudios se realizan fondeos cortos (inferiores a 4 horas) ya que de este modo se evitan alteraciones importantes en la composición del agua incubada (Flint y Kamykowski, 1984; Forja y Gómez-Parra, 1998). En otras ocasiones, los fondeos

abarcen periodos mayores entre 15 y 60 días, y tienen por objeto estudiar la respuesta de los sedimentos en condiciones anóxicas (Balzer et al., 1983; Anderson et al., 1986). En este sentido, Rutgers van der Loeff et al. (1984) realizaron fondeos paralelos a los desarrollados en condiciones anóxicas, y en los que se mantenían las condiciones iniciales en la cámara mediante la adición de oxígeno y NaOH. Como caso extremo, se pueden destacar los fondeos realizados por Dollar et al. (1991) con una duración próxima a los dos años, y donde las muestras se tomaban cada dos meses. Por último, existen otros trabajos en los que el tiempo de fondeo queda establecido por la propia velocidad con que se desarrollan los procesos estudiados en el interior de la cámara. Por ejemplo, Smith (1974) propone fondeos entre 3 y 13 horas, con el fin de que la concentración de oxígeno en el interior de la cámara no disminuya más de un 60% con respecto a su valor inicial, mientras que Viaroli et al. (1996) trabajan con tiempos de fondeo variables entre 3 y 50 horas, dependiendo de la influencia de las comunidades de macrófitos sobre los flujos bentónicos.

Otro factor importante a tener en cuenta, desde un punto de vista operativo, es el grado de agitación en el interior de la cámara, ya que la velocidad del agua sobrenadante afecta de manera directa al transporte de especies entre el agua y el sedimento. De hecho, medidas *in situ* de la demanda bentónica de oxígeno a distintos grados de agitación muestran que el consumo de oxígeno a través de la interfase crece cuando lo hace la velocidad del agua sobrenadante (Boynton et al., 1981; Callender y Hammond, 1982). Se ha demostrado que un aumento de la velocidad de la corriente cerca del sedimento produce una disminución del espesor de la interfase agua-sedimento, y por tanto, un aumento de la velocidad de transferencia de especies entre el sedimento y la columna de agua (Santschi et al., 1983; Jørgensen y Revsbech, 1985; Revsbech et al., 1986; Glud et al., 1994a, 1996). Por esta razón, el grado de agitación debe regularse para intentar simular las velocidades de corriente sobre la superficie del sedimento en condiciones naturales (Fisher et al., 1982; D'Elia et al., 1983; Boynton y Kemp, 1985; Forja, 1991). Por otra parte, la agitación evita que exista una estratificación del agua en el interior de la cámara, de forma que las muestras extraídas o las medidas realizadas mediante sensores sean representativas de todo su volumen. La mayoría de las cámaras bentónicas utilizan algún sistema de agitación, ya sea por medio de bombas de recirculación (Cooper, 1984; Santschi et al., 1984; Flint, 1985; Forja, 1991), agitadores magnéticos (Smith et al., 1979; Berelson y Hammond, 1986), así como mediante agitadores mecánicos en forma de hélice (López et al., 1995; Glud et al., 1996; Hammond

et al., 1996; Alperin et al., 1999) e incluso por medio de discos planos paralelos al sedimento (Glud et al., 1996a). La agitación es fundamental en las cámaras que incorporan un sensor polarográfico para la medida de oxígeno disuelto, pues es necesario que exista una cierta velocidad de corriente cerca de la membrana para asegurar su correcto funcionamiento (Gust et al., 1987).

Las cámaras bentónicas se han construido con diversos materiales como metacrilato (Edberg y Hofsten, 1973; Smith, 1974; Balzer et al., 1985, Anderson et al., 1986; Forja, 1991; López et al., 1995), acero inoxidable (Smith et al., 1979), teflón (Hinga et al., 1979), PVC (Elderfield et al., 1981; Berelson y Hammond, 1986; Jahnke y Jahnke, 2000), aluminio (D'Elia et al., 1983) y titanio (Jahnke y Christiansen, 1989; Glud et al., 1994a, 1996; Alperin et al., 1999; Jahnke y Jahnke, 2000). En este último caso, se recubre la cámara con un polímero sintético para prevenir que el titanio actúe como un cátodo reductor de O_2 cuando se inserta en sedimentos reducidos (Cramer, 1989). Berelson y Hammond (1986) estudiaron la influencia de los materiales más empleados en la construcción de cámaras bentónicas, a distintas temperaturas, sobre los valores de pH y la concentración de nutrientes. De todos los materiales ensayados, el metacrilato es el que produce unos niveles menores de alteración en el agua incubada.

La mayoría de las medidas de flujos bentónicos con cámaras se han realizado en zonas someras, donde éstas pueden ser colocadas suavemente sobre el sedimento por medio de buzos para evitar que se perturbe el sistema (Smith et al., 1973; Hammond et al., 1985; Dollar et al., 1991). Sin embargo, cuando el fondeo de las cámaras se realiza a grandes profundidades, se suelen utilizar distintos vehículos que generalmente están provistos de varias cámaras bentónicas e instrumentos capaces de realizar un cierto número de operaciones automatizadas, incluyendo el control visual del fondeo por medio de cámaras de vídeo, y que suelen denominarse “respirómetros” (Rowe et al., 1977; Hinga et al., 1979; Smith y Baldwin, 1984; Berelson y Hammond, 1986; Glud et al., 1994a). Entre ellos, cabe destacar el desarrollado por Smith et al. (1979) que posee 4 cámaras bentónicas y es capaz de tomar muestras secuenciales de agua y testigos de sedimento para su posterior tratamiento, y el construido por Santschi et al. (1984) que incorpora al sistema un microprocesador para el almacenamiento de datos, la regulación de las bombas de recirculación y el control de la toma de muestras. En algunos casos, las operaciones de fondeo han sido realizadas con el sumergible “Alvin” (Smith et al., 1978; Smith, 1982, 1987) o seguidas con cámaras de televisión (Pamatmat y Banse, 1969;

Smith, 1982). De estos trabajos realizados a grandes profundidades los estudios sobre la demanda bentónica de oxígeno son de especial interés. Dentro de éstos, destacan los trabajos realizados por Glud et al. (1994a, 1998, 1999), en los que se utilizan dos dispositivos: “Elinor” y “Profilur”. El primero incluye una cámara bentónica con la que se puede determinar la velocidad de intercambio de oxígeno *in situ* y con el segundo, pueden establecerse los perfiles de O₂ en el agua intersticial, cada 100 µm, hasta una profundidad de 20 cm, por medio de 7 microelectrodos. Además, el sistema está provisto de una cámara fotográfica que permite controlar la superficie del sedimento durante la incubación. La cámara “Elinor”, posee un dispositivo con el que, una vez terminado el fondeo, toma parte del sedimento incubado para hacer posteriores análisis. En estos trabajos realizados a grandes profundidades se ha encontrado que los valores de la demanda bentónica de oxígeno disminuye en tres órdenes de magnitud al aumentar la profundidad desde 0 a 5000 m (Smith et al., 1978; Hinga et al., 1979; Smith et al., 1983).

La finalidad de los estudios que utilizan cámaras bentónicas es muy variado. Una parte importante de ellos tienen por objeto realizar estimaciones de la cuantía con la que los flujos bentónicos de N y P inorgánico tienden a suplir las necesidades nutricionales del fitoplancton (Fisher et al., 1982; Callender y Hammond, 1983; Florek y Rowe, 1983; Boynton y Kemp, 1985; Hopkinson, 1987). Sin embargo, también se les han dado otras muchas aplicaciones, como estudiar las variaciones estacionales de los flujos de nutrientes y la demanda bentónica de oxígeno (Pamatmat y Banse, 1969; Klump y Martens, 1981; Dollar et al., 1991; Forja, 1991), cuantificar la influencia de la macrofauna sobre los flujos bentónicos (Pamatmat, 1971a; Smith et al., 1973; Smith, 1974; Flint y Kamykowski, 1984; Doering et al., 1987), e incluso se están utilizando cámaras bentónicas para conocer el flujo de carbono orgánico disuelto (COD) del sedimento al agua sobrenadante (Alperin et al., 1999; Burdige et al., 1999). A este respecto, estos últimos autores estimaron que el flujo bentónico total de COD en los océanos es comparable en magnitud al aporte de carbono orgánico que reciben de los ríos y a la velocidad de almacenamiento del carbono orgánico en los sedimentos marinos. Esta técnica también se ha utilizado para caracterizar el intercambio de metales entre el sedimento y la columna de agua en zonas contaminadas (Ciceri et al., 1992; Thamdrup et al., 1994; Maran et al., 1995; Zago et al., 2000).

En los últimos años, se ha intensificado el uso de las cámaras bentónicas para cuantificar la contribución de la mineralización de la materia orgánica a la alcalinización progresiva

que están experimentando los océanos. Estos estudios se están llevando a cabo fundamentalmente en las zonas costeras, donde los grandes aportes de materia orgánica que reciben provocan la aparición de importantes flujos de CID, que llegan en algunos lugares a alcanzar valores superiores a $500 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (López et al., 1995; Forja et al., 1998). Estos altos valores de los flujos de CID en las aguas costeras, pueden contribuir a que algunas zonas litorales se comporten como fuentes de CO_2 a la atmósfera (Holligan y Reiners, 1992; Frankignoulle et al., 1998). De hecho, la observación de los sistemas costeros con este fin está recibiendo una gran atención, y son el centro de varios programas de investigación nacionales e internacionales (e.g., LOICZ, OMEX, ELOISE).

De las zonas estudiadas en el trabajo que constituye esta Tesis apenas se disponen de datos de flujos bentónicos de CID. Una excepción es la bahía de Cádiz, donde a finales de los años ochenta se comenzaron los primeros estudios con cámaras bentónicas realizados en las costas europeas (Gómez-Parra y Forja, 1992, 1993; Forja et al., 1994; Forja y Gómez-Parra, 1998). Para esta zona se han descrito valores elevados de los flujos bentónicos oxígeno y nutrientes, así como de carbono inorgánico disuelto. En la bahía de Cádiz también se ha cuantificado la capacidad potencial de regeneración de nutrientes por medio de la medida de las actividades enzimáticas amonificadora, fosfatásica y sulfatorreductoras (Blasco, 1985; Blasco et al., 1986; Frutos et al., 1989; Frutos, 1995). Al igual que los flujos bentónicos, los valores de las actividades enzimáticas descritos en estos trabajos son especialmente altos en la bahía de Cádiz en comparación con otras zonas litorales.

5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el Anexo II de esta memoria se muestra la evolución del pH, la alcalinidad total y las concentraciones de oxígeno y carbono inorgánico con el tiempo en el interior de las cámaras bentónicas empleadas. Como tendencia general se observa un aumento lineal o exponencial con el tiempo de la alcalinidad total y el carbono inorgánico y una disminución exponencial del pH. Sin embargo, el oxígeno disuelto, presenta una disminución lineal con el tiempo en todos los fondeos realizados. En algunas de las estaciones estuáricas del norte (SU3 y SU4) las variaciones de la alcalinidad total, pH y carbono inorgánico en el interior de las cámaras son contrarias, lo que da lugar a flujos bentónicos negativos de CID. Este comportamiento ha sido descrito muy raramente en la bibliografía (Frield et al., 1998). Existen distintas causas que pueden contribuir a un descenso de la concentración de CID en el interior de las cámaras (Anderson et al., 1986); algunas de ellas pueden ser la precipitación de carbonato cálcico (Jahnke y Jahnke, 2000; Cermelj et al., 2001), el posible consumo de CO_2 por bacterias quimioautotróficas (Hulth et al., 1997), la producción de metano, con la consiguiente retirada de CO_2 (Hargrave y Phillips, 1981), y el consumo de CO_2 del agua intersticial por raíces de plantas próximas (Teal y Kanwisher, 1961; Kristensen et al., 1991, 1994).

El cálculo de los flujos bentónicos se ha realizado, considerando las dimensiones de las cámaras, a partir de los ajustes de las variaciones de concentración con el tiempo a ecuaciones lineales o exponenciales (Forja et al., 1994; Forja y Gómez-Parra, 1998). En la figura 5.1 se muestra la evolución de la alcalinidad total, pH y concentraciones de carbono inorgánico y oxígeno disuelto en el interior de una cámara bentónica en uno de los fondeos realizados. Aunque el caso general es que exista un aumento lineal o exponencial con el tiempo, puede observarse que la disminución de la alcalinidad al inicio del fondeo se encuentra relacionada con un descenso del pH, y no con una disminución de la concentración de carbono inorgánico.

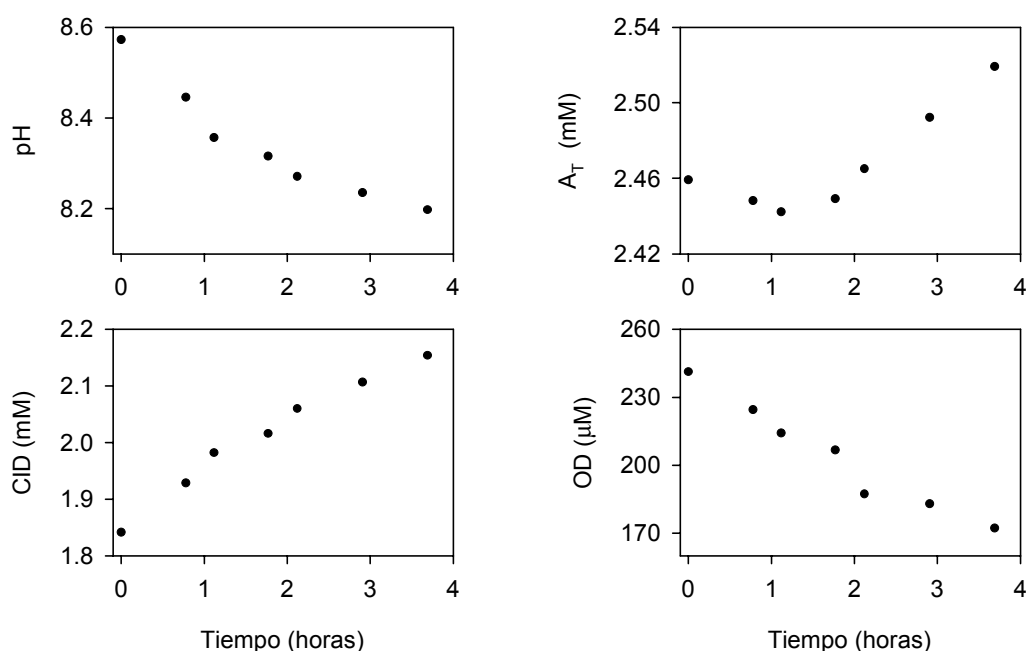


Figura 5.1. Variaciones típicas del pH, alcalinidad total y las concentraciones de CID y OD con el tiempo en el interior de las cámaras.

5.2.1. Especiación de los flujos bentónicos del CID

A partir de los datos experimentales de pH y alcalinidad puede calcularse la evolución temporal de la concentración de las distintas especies del CID en el interior de las cámaras. Cabría pensar que eso permitiría estimar los flujos a través de la interfase agua-sedimento de cada una de las especies del carbono inorgánico en función del tiempo. Operando de esa manera para una selección de estaciones representativas de las distintas situaciones encontradas en los sistemas estudiados – incluyendo flujos negativos de CID - se obtuvieron los resultados obtenidos para los flujos particulares de CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} que se indican en la tabla 5.1. Estos valores de los flujos a tiempo cero se calcularon de la manera que habitualmente se hace para cualquier sustancia, a partir de variaciones de concentración similares a las que se muestran en la figura 5.2.

Tabla 5.1. Flujos bentónicos aparentes de CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} expresados en $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en algunas de las estaciones estudiadas. Se compara la suma de estos tres flujos (F_{SUMA}) con el flujo bentónico de CID ($F_{\text{CID CÁMARA}}$).

Estación	F_{CO_2}	F_{HCO_3}	F_{CO_3}	F_{SUMA}	$F_{\text{CID CÁMARA}}$
HU1	11.53	787.19	-484.16	314.56	333.41
PA4E3	5.013	372.56	-11.64	265.94	252.84
PR1	8.41	184.73	-80.61	112.53	113.08
SU1	-3.37	-124.75	48.44	-79.18	-81.04

En la tabla 5.1. puede observarse que el flujo total a tiempo cero de CID muestra una buena concordancia con la suma de los flujos individuales de CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} , aunque los valores obtenidos para cada uno de ellos carecen de sentido. La razón de esto es que, a diferencia de otras sustancias, como nutrientes o ciertos gases, los ajustes de la concentración frente al tiempo no deben ser utilizados para calcular los flujos bentónicos de cada especie del carbono inorgánico de una forma individual. Este hecho se debe a que las variaciones observadas no sólo dependen de los flujos de carbono inorgánico, sino también de los cambios de pH que se experimentan durante la incubación para una especie “i” del carbono inorgánico. Las variaciones encontradas respecto al tiempo poseen dos términos, uno que depende del flujo bentónico de carbono inorgánico y otro que responde a cambios de pH en el interior de la cámara:

$$\frac{dC_i}{dt} = \alpha_i \frac{d\text{CID}}{dt} + \text{CID} \frac{d\alpha_i}{dt}$$

donde C_i es la concentración de la especie estudiada, CID la concentración de carbono inorgánico disuelto y α_i la fracción del CID que corresponde a una determinada especie:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2] &= \text{CID} \alpha_0 = \text{CID} \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \\ [\text{HCO}_3^-] &= \text{CID} \alpha_1 = \text{CID} \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= \text{CID} \alpha_2 = \text{CID} \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \end{aligned}$$

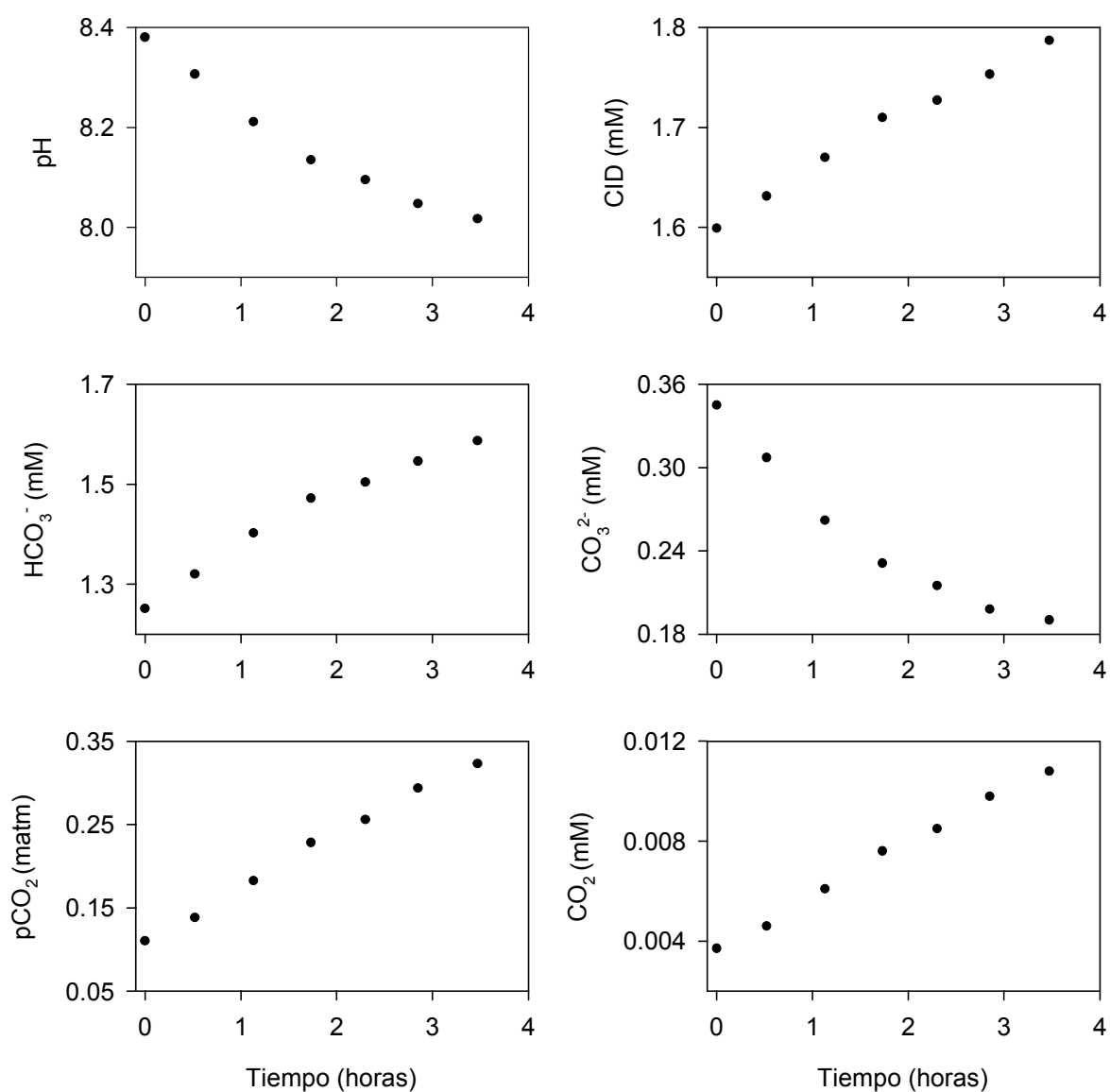


Figura 5.2. Evolución del pH, y de la concentración de CID, HCO_3^- , CO_3^{2-} y CO_2 con el tiempo en el interior de las cámaras en la estación HU1.

Puesto que existen numerosos procesos que pueden afectar al pH en el interior de las cámaras, no es posible obtener los valores reales de los flujos bentónicos de CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} a partir de las variaciones exponenciales del pH y CID.

Una posible aproximación que permite estimar los flujos bentónicos de las especies del carbono inorgánico consiste en considerar que, a tiempo cero, la transferencia de

especies desde el sedimento no produce una alteración del pH, y que la interconversión de especies en el interior de la cámara afecta solamente al carbono inorgánico que había inicialmente:

$$\frac{dC^*_i}{dt} = \alpha_i|_{t=0} \frac{dCID}{dt} + CID|_{t=0} \frac{d\alpha_i}{dt}$$

De esta forma, el primer término de esta especiación recogería los flujos bentónicos de cada especie referidos al pH supuestamente constante del sistema, y por tanto, suponiendo un sistema estacionario en ausencia de cámara. El segundo término incluye la aportación a las variaciones observadas de la interconversión del carbono inorgánico que inicialmente se encontraba incubado. A partir de esta expresión, pueden calcularse unas variaciones aparentes de concentración de cada especie (C^*_i) en el interior de las cámaras que sólo se deban a los flujos bentónicos (Fig. 5.3.). Para ello, es necesario evaluar el término de interconversión a partir de los ajustes exponenciales o lineales de CID y α_i respecto al tiempo (Fig. 5.3., tabla 5.2.).

Si se consideran las limitaciones de la aproximación realizada, sólo es aceptable el cálculo del flujo de cada especie a tiempo cero, que es cuando se verifica que el pH y el CID en el interior de la cámara coinciden con el inicial. En la tabla 5.3. se muestran los flujos bentónicos ($F_{i \text{ bent.}}$) y la contribución de la interconversión ($F_{i \text{ inter.}}$). Puede observarse cómo los flujos por interconversión están compensados y su suma ($F_{CID \text{ inter.}}$) es próxima a cero, lo cual es lógico si se considera que el carbono inorgánico total es independiente del pH. Por otra parte, los flujos de CID obtenidos como suma de los flujos bentónicos de las tres especies ($F_{CID \text{ SUMA}}$) son muy próximos al calculado a partir de las variaciones de la concentración de carbono inorgánico en la cámara ($F_{CID \text{ CAMARA}}$).

Una solución más rigurosa al problema de los cálculos de los flujos de cada especie del carbónico supondría el conocimiento de la transferencia de cualquier sustancia con carácter ácido-base a través de la interfase agua-sedimento, y la obtención de algoritmos más complejos que permitan esta cuantificación.

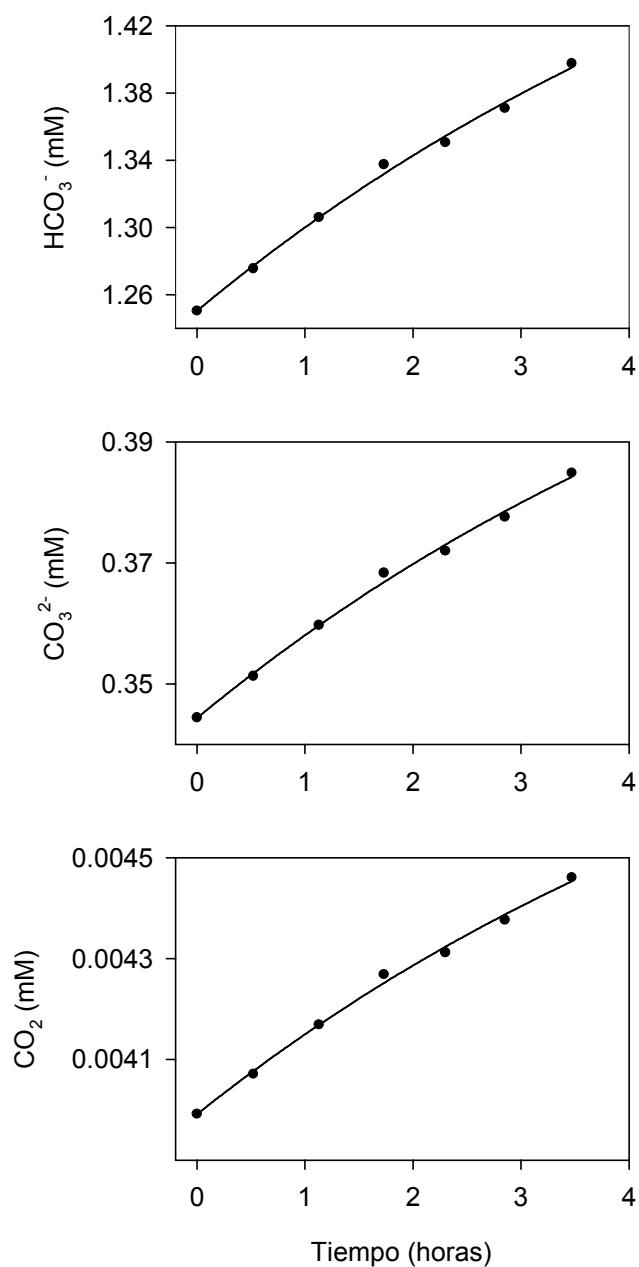


Figura 5.3. Variaciones aparentes de la concentración de HCO_3^- , CO_3^{2-} y CO_2 en el interior de las cámaras en la estación HU1. Estas concentraciones aparentes sólo se deben a los flujos bentónicos.

Tabla 5.2. Ajustes con respecto al tiempo del CID, α_0 , α_1 y α_2 en algunas de las estaciones estudiadas. Se incluyen los coeficientes de correlación obtenidos. α_0 , α_1 y α_2 son la fracción de cada una de las especies respecto al carbono inorgánico disuelto.

Estación	dCID/dt	r ²	d α_0 /dt	r ²	d α_1 /dt	r ²	d α_2 /dt	r ²
HU1	CID = 1.869-8.559 e ^{-5.451 t}	0.991	$\alpha_0 = 0.011 - 0.009 e^{-0.158 t}$	0.998	$\alpha_1 = 0.090 - 0.124 e^{-0.057 t}$	0.998	$\alpha_2 = 0.087 + 0.129 e^{-0.559 t}$	0.998
PR1	CID = 2.312+0.020 t	0.970	$\alpha_0 = 0.013 - 0.009 e^{-0.063 t}$	0.992	$\alpha_1 = 0.910 - 0.066 e^{-0.230 t}$	0.993	$\alpha_2 = 0.081 + 0.071 e^{-0.221 t}$	0.993
PA4E3	CID = 3.294-1.341 e ^{-0.042 t}	0.997	$\alpha_0 = 0.005 - 0.022 e^{-0.193 t}$	0.998	$\alpha_1 = 0.876 - 0.051 e^{-0.311 t}$	0.997	$\alpha_2 = 0.119 + 0.053 e^{-0.307 t}$	0.997
SU1	CID = 1.787+0.054 e ^{-0.310 t}	0.987	$\alpha_0 = 0.006 + 0.001 e^{-0.417 t}$	0.982	$\alpha_1 = 0.9215 + 0.009 e^{-0.367 t}$	0.981	$\alpha_2 = 0.721 + 0.010 e^{-0.373 t}$	0.981

Tabla 5.3. Flujos bentónicos de las distintas especies del carbono inorgánico ($F_{i \text{ bent.}}$) y contribución a los flujos observados de la interconversión de especies ($F_{i \text{ inter.}}$). Se muestra la suma de estos dos flujos de las tres especies y se compara con el flujo de CID obtenido a partir del CID medido en el interior de la cámara bentónica ($F_{\text{CID CÁMARA}}$). Los flujos están expresados en mmol m⁻² d⁻¹.

Estación	F _{CO2 bent.}	F _{CO2 inter.}	F _{HCO3 bent.}	F _{HCO3 inter.}	F _{CO3 bent.}	F _{CO3 inter.}	F _{CID bent.}	F _{CID inter.}	F _{CID SUMA}	F _{CID CÁMARA}
HU1	0.83	11.08	260.76	555.45	71.81	-564.32	333.41	2.21	335.61	333.41
PR1	0.78	4.12	208.79	149.94	43.27	-153.99	252.84	0.06	252.90	252.84
PA4E3	0.46	6.93	96.40	174.10	16.22	-180.73	113.08	0.29	113.37	113.08
SU1	-0.61	-4.36	-75.39	-29.44	-5.04	33.80	-81.04	0.00	-81.04	-81.04

5.2.2. Flujos bentónicos de carbono inorgánico disuelto (F_{CID})

La tabla 5.4. muestra los valores de los flujos bentónicos de carbono inorgánico disuelto en las distintas estaciones de las zonas estudiadas, así como la forma en que se han calculado estos flujos. Los flujos medidos varían entre 50 y 500 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, y pueden considerarse relativamente altos si se comparan con los flujos bentónicos de CID de una amplia selección de ecosistemas marinos (tabla 5.5.). Cabe destacar los elevados flujos encontrados en las cuatro estaciones de Huelva (309 - 433 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y el gran intervalo de variación encontrado en el resto de los sistemas estuáricos. Para la bahía de Cádiz se han obtenido los menores valores de los flujos bentónicos (42.3 – 150.0 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Los flujos bentónicos negativos de CID encontrados en las estaciones del norte se dan preferentemente a salinidades bajas, como se muestra en la figura 5.4.

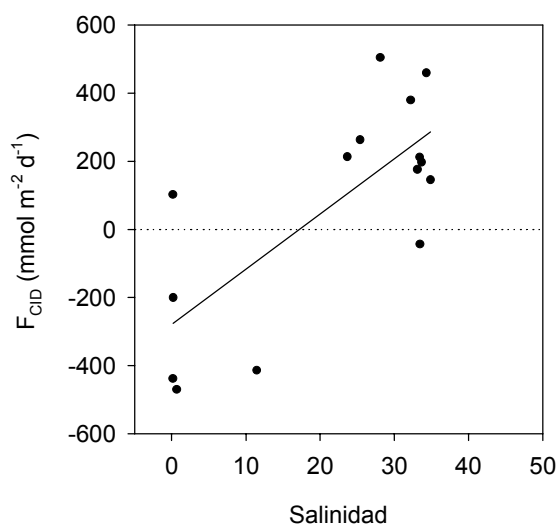


Figura 5.4. Variación de los flujos bentónicos de carbono inorgánico disuelto (F_{CID}) con la salinidad en los estuarios estudiados del norte.

Algunos valores de los flujos bentónicos de CID de la tabla 5.4. presentan altas desviaciones, que en PA5E2 llega a ser un 84% del valor del flujo. En este sentido, Giordani et al. (1992) y Hammond et al. (1996) encontraron que las desviaciones de los flujos bentónicos de CID medidos con cámaras estaban comprendidos entre un 38 y un 81%. Frield et al. (1998) atribuyen las diferencias en las medidas realizadas con las cámaras bentónicas a la variación espacial en la densidad de la macrofauna y Giordani et al. (1992), a la precisión analítica de la medida, a la desviación en el ajuste de los datos experimentales y a la incertidumbre que siempre existe acerca del volumen real del agua incubada.

Tabla 5.4. Flujos bentónicos de carbono inorgánico disuelto (F_{CID}) en las diferentes estaciones de muestreo estudiadas. Se incluye el número de datos considerados en el ajuste (n), el tipo de ajuste (lineal o exponencial) y el coeficiente de correlación (r^2).

Estación	n	Tipo de ajuste	F_{CID} ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	r^2
HU20	8	$C = a - b e^{-ct}$	341.6	0.993
HU30	9	$C = a + b t$	-170.8	0.951
HU1	7	$C = a - b e^{-ct}$	333.4	0.996
HU2	6	$C = a - b e^{-ct}$	415.9	0.988
HU3	5	$C = a - b e^{-ct}$	308.7	0.994
HU4	4	$C = a - b e^{-ct}$	433.3	0.998
PR1	8	$C = a + b t$	150.1 ± 34.5	0.969 ± 0.001
PR2	3	$C = a + b t$	90.8	0.845
PR3	7	$C = a - b e^{-ct}$	99.8	0.972
GA0	7	$C = a + b t$	22.1	0.913
GA1	4	$C = a + b t$	42.3 ± 15.8	0.962 ± 0.008
GA2	5	$C = a + b t$	50.6 ± 26.5	0.907 ± 0.08
GA3	7	$C = a - b e^{-ct}$	59.0	0.925
PA1E3	5	$C = a + b t$	317.4	0.979
PA2E1	4	$C = a + b t$	121.0 ± 38.0	0.752 ± 0.140
PA2E2	7	$C = a - b e^{-ct}$	298.9 ± 11.6	0.919 ± 0.070
PA2E3	7	$C = a - b e^{-ct}$	324.9 ± 128.1	0.990 ± 0.004
PA2E4	7	$C = a - b e^{-ct}$	256.4 ± 11.2	0.995 ± 0.001
PA3E1	5	$C = a + b t$	271.2	0.964
PA3E2	7	$C = a + b t$	384.0	0.981
PA3E3	6	$C = a - b e^{-ct}$	234.1 ± 118.1	0.990 ± 0.004
PA3E4	5	$C = a - b e^{-ct}$	51.2 ± 9.2	0.985 ± 0.010
PA4E1	12	$C = a + b t$	264.4 ± 44.1	0.985 ± 0.001
PA4E2	5	$C = a - b e^{-ct}$	139.1 ± 17.6	0.943 ± 0.030
PA4E3	7	$C = a + b t$	317.3 ± 64.5	0.992 ± 0.004
PA4E4	7	$C = a - b e^{-ct}$	313.1 ± 71.8	0.968 ± 0.001
PA5E1	3	$C = a + b t$	260.6	0.859
PA5E2	7	$C = a + b t$	482.7 ± 403.2	0.980 ± 0.010
PA5E3	6	$C = a + b t$	148.8 ± 31.8	0.825 ± 0.152
PA5E4	7	$C = a + b t$	204.6 ± 28.9	0.948 ± 0.013

Tabla 5.4. (Continuación). Flujos bentónicos de carbono inorgánico disuelto (F_{CID}) en las diferentes estaciones de muestreo estudiadas. Se incluye el número de datos considerados en el ajuste (n), el tipo de ajuste (lineal o exponencial) y el coeficiente de correlación (r^2).

Estación	n	Tipo de ajuste	F_{CID} ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	r^2
UR1	5	$C = a + b t$	134.3	0.921
UR2	5	$C = a + b t$	415.6 ± 23.7	0.900 ± 0.093
UR3	4	$C = a + b t$	375.1	0.940
UR4	3	$C = a + b t$	554.2	0.974
UR5	3	$C = a + b t$	235.1	0.997
SA1	5	$C = a - b e^{-ct}$	104.2 ± 16.3	0.953 ± 0.001
SA2	5	$C = a + b t$	128.5 ± 21.6	0.960 ± 0.012
SA3	5	$C = a - b e^{-ct}$	384.2	0.988
SA4	6	$C = a + b t$	433.3	0.987
	6	$C = a - b e^{-ct}$	254.7	0.985
SA5	4	$C = a - b e^{-ct}$	300.1	0.991
SU1	4	$C = a - b e^{-ct}$	501.6	0.994
SU2	3	$C = a + b t$	43.0	0.664
SU3	5	$C = a + b t$	-439.3	0.649
	5	$C = a - b e^{-ct}$	-344.9	0.997
SU4	4	$C = a - b e^{-ct}$	-166.6	0.990
SU5	4	$C = a + b t$	107.4	0.781

En la tabla 5.5., en la que se recoge la revisión de la bibliografía publicada sobre el tema, se observa la elevada dispersión de los valores de los flujos bentónicos de carbono inorgánico en diferentes ecosistemas marinos, con valores extremos de $0.3 \text{ mmol CID m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en el océano Pacífico ecuatorial (Hammond et al., 1996) y $732 \text{ mmol CID m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en sistemas someros de las islas Baleares (López et al., 1995). En la misma tabla se muestra cómo dentro de una misma zona costera (albufera de Mallorca, bahía de Port Phillips, estuario del río Parker-Canal Plum Island) los flujos bentónicos pueden variar considerablemente de una estación a otra, lo que se debe en gran medida a la gran heterogeneidad que presentan los sedimentos en los sistemas litorales (Glud et al., 1999).

Tabla 5.5. Flujos bentónicos de carbono inorgánico y oxígeno disuelto en diferentes ecosistemas marinos.

Lugar	Técnica	Profundidad (m)	Temperatura (°C)	CO (%)	Flujo de CID (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Flujo de OD (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Referencia
Puerto de Halifax, (Canada)	Cámaras	~ 2	1.0 – 16.0	0.1- 1.1	28.6 – 95.7	8.3 – 41.1	Hargrave y Phillips (1981)
Bahía Cobequid (Nueva Escocia)	Incub. Testigos	--	7.5 –17.5	--	6.7 – 183.1	7.2 – 52.6	Andersen y Hargrave (1984)
Bahía de S. Francisco (S. California)	Cámaras	1.5 – 14	14.3 – 14.5	1.4	17.0 – 28.0	1.1 – 7.7	Hammond et al. (1985)
Cuencas de S. Pedro y S. Nicolás (S. California)	Cámaras	740 – 1100	--	0.2 – 6.0	1.7 – 1.9	0.7	Berelson et al. (1987)
Cabo Lookout Bight (N. Carolina)	Cámaras	--	12.0 – 27.5	3.3 – 5.0	31.0 – 162.7	--	Martens y Klump (1987)
Fiordo Norsminde (Dinamarca)	Incub. Testigos	~ 0.5	15.0	0.3 – 5.0*	30.2 – 62.9	25.4 – 54.2	Andersen y Kristensen (1988)
Bahía de Tomales (California)	Cámaras	4 – 6	--	--	14.4 – 26.0	3.7 – 15.0	Dollar et al. (1991)
Manglar Ao Nam Bor (Tailandia)	Incub. Testigos	< 2	28 – 33	0.6 – 1.8	69.9 – 86.1	44.7 – 61.1	Kristensen et al. (1991)
Norte del Mar Adriático	Cámaras	~ 40	18 - 22	0.5 – 1.3	12.2 – 25.2	5.3 – 19.9	Giordani et al. (1992)
Costas danesas y noruegas	* Incub. Testigos	190 – 365	--	--	10.15 – 15.76	10.4 – 16.1	Canfield et al. (1993)
Lago de Nueva Caledonia	Incub. Testigos	10 – 17	23.9 – 27.8	--	23.0 – 124.1	20.9 – 105.1	Boucher et al. (1994)
Bahía Oyster (Jamaica)	Incub. Testigos	< 2	29.0 – 31.0	--	24.0 – 241.0	31.0 – 103.0	Nedwell et al. (1994)
Manglar Ao Nam Bor (Thailandia)	Incub. Testigos	< 2	28.0 – 33.0	0.1 – 2.5	23.0 – 31.0	23.0 – 34.0	Kristensen et al. (1994)
Albufera de Mallorca (Mediterráneo)	Cámaras	--	28.5 –31.9	--	63.4 – 732	32.4 – 97.2	López et al. (1995)
Océano Pacífico ecuatorial	Cámaras	3300-5000	--	0.2 - 1.0	0.3 – 1.2	0.1 – 0.8	Hammond et al. (1996)

Tabla 5.5. (Continuación). Flujos bentónicos de carbono inorgánico y oxígeno disuelto en diferentes ecosistemas marinos.

Lugar	Técnica	Profundidad (m)	Temperatura (°C)	CO (%)	Flujo de CID (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Flujo de OD (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Referencia
Bahía Concepción (Chile)	* Incub. Testigos	34 - 2000	3.9 – 11.7	3 - 8	9.2 – 107.0	0 – 1.4	Thamdrup y Canfield (1996)
Puerto de Boston (Massachusetts)	Incub. Testigos	3.5 - 13	0.0 – 20.0	0.1 – 0.4	10.0 – 185.0	7.0 – 220.0	Giblin et al. (1997)
Margen continental de California	Cámaras	790 - 3745	--	2.9 – 4.6	2.55 – 3.2	0.3 – 1.8	Jahnke et al. (1997)
Sur del Mar de Weddell (Antártico)	Incub. Testigos	280 - 2514	-2.2 – (-1.3)	< 0.05 - 0.8	1.5 – 4.6	1.7 – 3.6	Hulth et al. (1997)
Bahía de Port Phillip (Australia)	Cámaras	14	10.0 – 13.0	--	23.0 – 103.0	23.0 – 102.0	Berelson et al. (1998)
Bahía de Cádiz (España)	Cámaras	2 – 14	18.4 ± 6.8	2.2 – 3.1	154.6 – 224.5	--	Forja y Gómez-Parra (1998)
Fiordos árticos de Noruega	Cámaras	115 – 329	-1.7 – 7.0	1.5 – 2.4	8.8 – 19.8	9.0 – 16.4	Glud et al. (1998)
Young Sound (N.E. Groenlandia)	Incub. Testigos	36	-1.2 – (-1.8)	1.3	5.41 – 9.6	5.0 – 13.0	Rysgaard et al. (1998)
Zona de upwelling de Chile	Cámaras	34 – 4079	1.7 – 11.7	0.6 – 6.3	3.7 – 163.0	0 – 15.7	Glud et al. (1999)
Canal Plum Island –Estuario río Parker (Massachusetts)	Incub. Testigos	0.5 - 4	3.6 – 28.1	0.2 – 10.26	3.0 – 520.0	6.0 – 433.0	Hopkinson et al. (1999)
Costa Ártica	* Incub. Testigos	115 - 329	-1.7 – 7.0	0.6 – 2.4	11.0 – 24.2	1.1 – 1.6	Kostka et al. (1999)
Pendiente Continental de Carolina del Norte	Cámaras	730 - 2927	--	--	1.6 – 14.9	1.4 – 13.5	Jahnke y Jahnke (2000)
Golfo de Trieste (Norte del Adriático)	Incub. Testigos	--	10.0- 20.0	--	5.0 – 10.1	--	Cermelj et al. (2001)
Península Ibérica	Cámaras	2 – 20	11.4 – 27.3	0.9 – 7.0	135 – 447	98.0 – 199.0	Forja et al. (2001)

* Densidad del sedimento igual a 2g · cm⁻³.

* Sedimentos procedentes de testigos seccionados en intervalos discretos e incubados en bolsas de plástico.

En las figuras 5.5., 5.6. y 5.7. se muestra la dependencia de los flujos bentónicos de CID medios en cada una de las estaciones estudiadas con el contenido de CO de los sedimentos superficiales, y con la temperatura y la salinidad del agua sobrenadante. Al igual que se puso de manifiesto con los flujos difusivos, no se aprecia de manera clara una tendencia general debido a la gran heterogeneidad existente entre los sistemas estudiados, así como a la variabilidad dentro de cada uno de ellos. En las estaciones del sur (bahía de Cádiz y estuarios del Odiel y del Palmones) y en el estuario del Oka los flujos de CID tienden a disminuir con la salinidad; sin embargo, en los estuarios del Asón y Saja-Besaya no existe un comportamiento bien definido. Por otra parte, en la bahía de Cádiz y en los tres estuarios del norte (Oka, Asón y Saja-Besaya) se ha encontrado un aumento del flujo de CID con el contenido de CO.

Con respecto a las variaciones de temperatura, los flujos de carbono inorgánico disuelto presentan dos tipos de tendencias. En los estuarios del norte se ha observado un aumento de los flujos con la temperatura, mientras que en los sistemas del sur se aprecia una cierta disminución, aunque se debe tener en cuenta que la variación de la temperatura es pequeña (Fig. 5.7.).

Dentro de las estaciones de los sistemas del norte caben destacar los resultados obtenidos en SU2 (próxima a la desembocadura del estuario del Saja-Besaya), donde a pesar del alto contenido en carbono orgánico (3.88 %) y el elevado flujo de OD ($141.2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), los flujos difusivos y bentónicos de CID son relativamente pequeños (0.559 y $43.0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Puede ocurrir en esta estación que el CO del sedimento sea más refractario, y por tanto difícilmente degradable, y que gran parte del OD que se difunde hacia el sedimento se utilice en la oxidación de especies reducidas en los procesos de degradación aneroxia de la materia orgánica. Este consumo de oxígeno disuelto por especies inorgánicas reducidas ha sido encontrado en otros muchos sistemas costeros (Jørgensen, 1977, 1982; Canfield et al., 1993a; Glud et al., 1999).

Los valores de flujos difusivos de carbono inorgánico que se han obtenido son de 2 a 500 veces más pequeños que los medidos con cámaras bentónicas, lo que puede deberse en gran medida a la resolución espacial considerada en la parte más superficial del sedimento (1 cm). La subestimación de los flujos bentónicos de carbono inorgánico calculados en testigos de sedimento ha sido descrita por Giordani et al. (1992), Glud et al. (1998), Forja y Gómez-Parra (1998) y Cermelj et al. (2001), y generalmente se ha

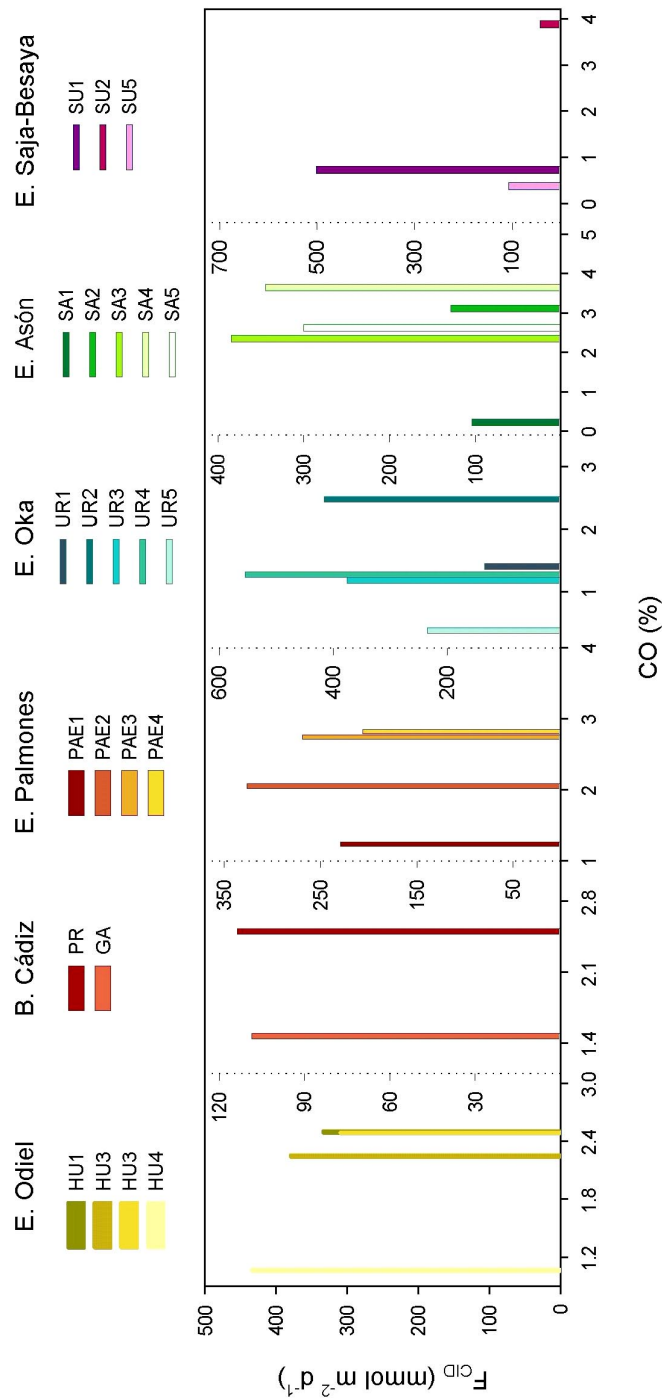


Figura 5.5. Evolución de los flujos bentónicos medios de CID (F_{CID}) con el contenido de CO (%) de los sedimentos superficiales en las estaciones estudiadas.

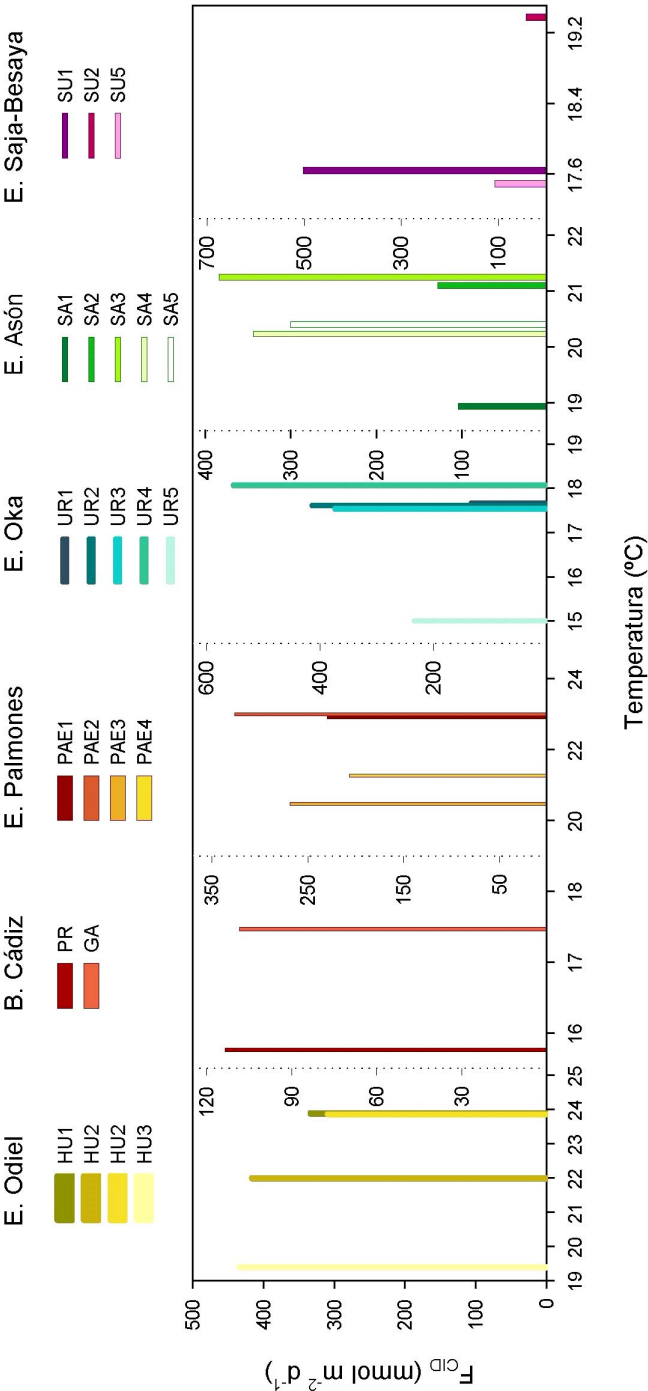


Figura 5.6. Evolución de los flujos bentónicos medios de CID (F_{CID}) con la temperatura en las estaciones estudiadas.

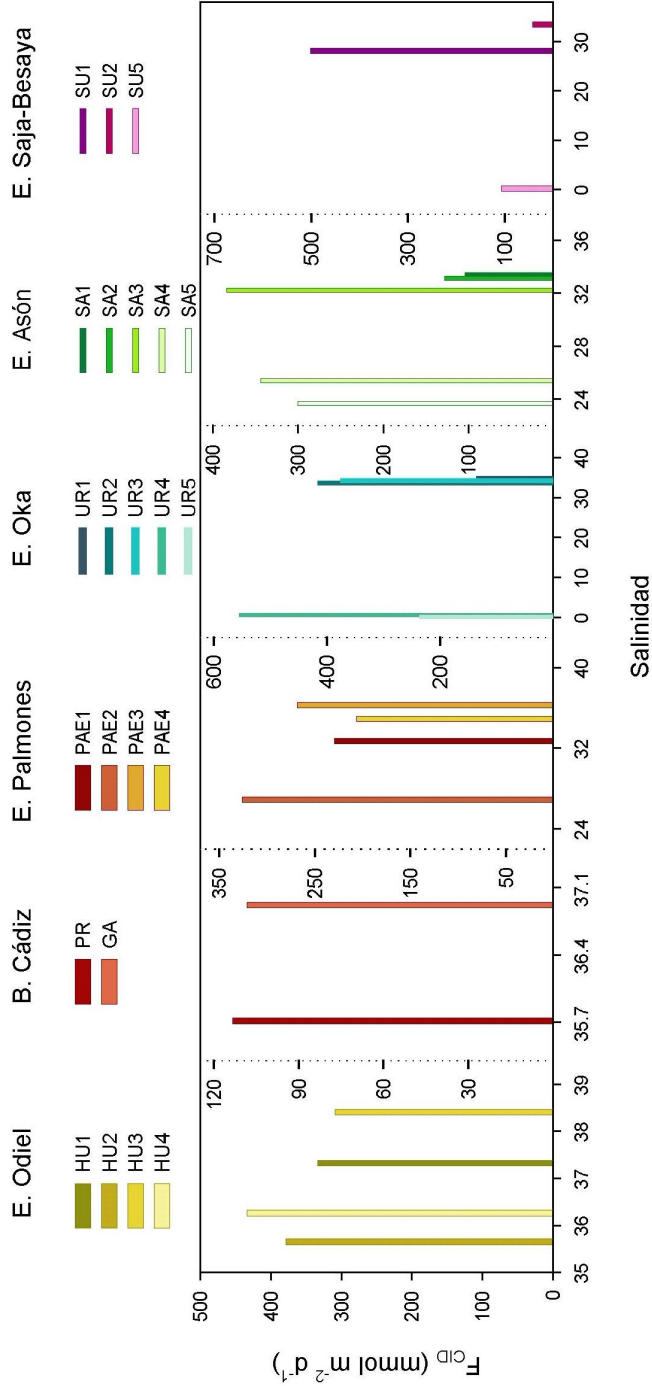


Figura 5.7. Evolución de los flujos bentónicos medios de CID (F_{CID}) con la salinidad en las estaciones estudiadas.

relacionado con la potenciación de los procesos de transferencia que se produce por la irrigación de la macrofauna bentónica, así como con la gran heterogeneidad en la columna de sedimento. Este fenómeno también se ha encontrado en el intercambio de otras sustancias, fundamentalmente de los nutrientes (e.g., McCaffrey et al., 1980; Hopkinson, 1987; Mortimer et al., 1998; Hammond et al., 1999; Jahnke y Jahnke, 2000). Todo esto pone de manifiesto la necesidad de realizar incubaciones con cámaras para tener una mayor exactitud en la cuantificación de los flujos bentónicos. Güss (1998), comparó los flujos bentónicos de oxígeno medidos con cámaras y con microelectrodos en un experimento de laboratorio utilizando sedimentos marinos naturales y semiartificiales. En los dos tipos de sedimentos, el flujo medido con cámaras excedía entre 3.9 y 6.8 veces el medido con microelectrodos. El autor atribuye estas diferencias a la existencia de efectos de dispersión hidrodinámica en la parte superior del sedimento que provoca un mecanismo de intercambio más efectivo que la difusión molecular.

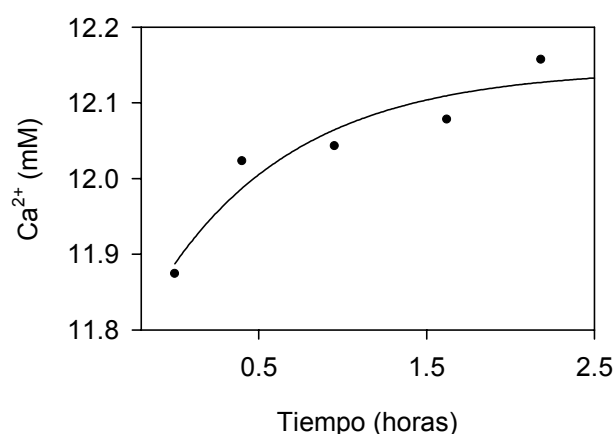


Figura 5.8. Evolución de la concentración de calcio en el interior de la cámara bentónica en la estación HU3.

La gran diferencia encontrada entre los dos flujos puede deberse en parte a procesos de disolución-precipitación de carbonato cálcico. Así por ejemplo, en la estación HU3 donde el flujo bentónico *in situ* es unas 500 veces superior al difusivo, se aprecia un aumento apreciable de la concentración de calcio en el interior de la cámara (Fig. 5.8.), que es indicativo de un proceso de disolución de CaCO_3 . En este sentido, distintos investigadores han encontrado que la contribución de la disolución-precipitación de carbonato cálcico al flujo bentónico de carbono inorgánico puede ser bastante considerable (Giordani et al., 1992; Hulth et al., 1997; Jahnke y Jahnke, 2000; Mucci et

al., 2000; Cermelj et al., 2001). Por ejemplo, Hulth et al. (1997) estimaron que la disolución de CaCO_3 contribuía entre un 2.6 y un 71% al flujo bentónico de carbono inorgánico en el sur del mar de Weddel (Antártico) y Cermelj et al. (2001) calcularon una contribución de un 40% en el golfo de Trieste.

5.2.3. Flujos bentónicos de oxígeno disuelto (F_{OD})

En la tabla 5.5. se observa la gran variabilidad que existe en los flujos bentónicos de oxígeno disuelto en diferentes ecosistemas marinos, encontrándose desde flujos mínimos de 0 en la bahía Concepción (Chile) (Thamdrup y Canfield, 1996) y máximos de 433.0 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en el estuario del río Parker (Hopkinson et al., 1999). En la Tabla 5.6. se muestran los valores de los flujos bentónicos de oxígeno disuelto (F_{OD}) medidos en los diferentes sistemas estudiados en este trabajo, así como el número de determinaciones empleadas para el ajuste lineal y el coeficiente de correlación obtenido. Los flujos han variado entre 2.8 y 261 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, y están dentro del intervalo encontrado en ecosistemas marinos costeros estudiados por otros autores.

Los flujos bentónicos de oxígeno están relacionados con variables como la profundidad de la columna de agua, distancia a la costa y abundancia de macrofauna (Devol y Christensen, 1993). Dado que los sistemas estudiados son costeros y con profundidades muy pequeñas, las dos primeras variables no parecen afectar al flujo. En distintos sistemas (noroeste del Mar Negro (Frield et al., 1998), el talud y la plataforma continental de Washington (Archer y Devol, 1992)), el flujo de oxígeno presenta una gran dependencia con la concentración de oxígeno en el agua sobrenadante, debido a que en estas zonas el oxígeno es utilizado preferentemente en la degradación de la materia orgánica del sedimento. En la tabla 5.6. se incluyen los valores iniciales de OD (μM) en el interior de la cámara. Estos datos no guardan ninguna relación con el F_{OD} que se ha medido, lo que puede deberse a que en los sistemas estudiados el oxígeno, además de difundirse hacia el sedimento, reaccione en el interior de la cámara con especies reducidas procedentes del sedimento.

Generalmente los flujos de oxígeno desde el agua sobrenadante al sedimento son mayores cuanto más alto es el contenido de carbono orgánico en éste, tal como indicaron

con anterioridad diversos autores (e.g., Archer y Devol, 1992, Glud et al., 1994a). Sin embargo, hay estaciones como PA4E1 y UR5, que con un contenido en CO relativamente bajo (0.97 y 0.38 respectivamente) tienen unos flujos bentónicos de oxígeno importantes (151 y 134 mmol m⁻² d⁻¹).

Tabla 5.6. Flujos bentónicos de oxígeno disuelto (F_{OD}) en las diferentes estaciones de muestreo estudiadas. Se incluye la concentración de oxígeno disuelto del agua sobrenadante al comienzo del fondeo, el número de datos considerados en el ajuste (n) y el coeficiente de correlación (r^2).

Estación	n	F_{OD} (mmol m ⁻² d ⁻¹)	OD (μM)	r^2
HU20	8	42 ± 4	175.6 ± 0.9	0.971 ± 0.022
HU30	6	103 ± 14	164.8 ± 3.6	0.974 ± 0.014
HU1	6	120	273.8	0.926
HU2	6	50	197.2	0.993
HU3	5	94 ± 17	315.0 ± 3.1	0.951 ± 0.014
HU4	5	37 ± 4	232.8 ± 18.8	0.937 ± 0.037
PR1	8	41 ± 7	164.7 ± 6.9	0.793 ± 0.129
PR2	3	74 ± 48	243.4 ± 7.2	0.980 ± 0.017
PR3	8	32	230.3	0.934
GA0	8	64 ± 8	168.4 ± 5.0	0.941 ± 0.040
GA1	7	45 ± 7	214.7 ± 0.6	0.867 ± 0.024
GA2	7	24 ± 12	160 ± 1.3	0.835 ± 0.003
GA3	8	65 ± 7	168.1 ± 2.8	0.948 ± 0.039
PA1E3	6	15	218.7	0.893
PA2E1	7	45	42.5	0.847
PA2E2	7	73 ± 22	219.1 ± 2.5	0.933 ± 0.049
PA2E3	7	126 ± 30	194.4 ± 26.9	0.983 ± 0.013
PA2E4	7	104 ± 19	168.1 ± 8.1	0.969 ± 0.021
PA3E1	7	117	173.1	0.971
PA3E2	7	22 ± 0.4	161.9 ± 4.4	0.995 ± 0.005
PA3E3	4	30 ± 0.4	203.8 ± 2.5	0.928 ± 0.072
PA3E4	4	3	196.6	0.885
PA4E1	4	151 ± 2	191.3 ± 2.2	0.840 ± 0.019
PA4E2	6	78 ± 34	87.8 ± 5.6	0.907 ± 0.093
PA4E3	7	80 ± 31	238.1 ± 37.5	0.960 ± 0.20

Tabla 5.6. (Continuación) Flujos bentónicos de oxígeno disuelto (F_{OD}) en las diferentes estaciones de muestreo estudiadas. Se incluye la concentración de oxígeno disuelto del agua sobrenadante al comienzo del fondeo, el número de datos considerados en el ajuste (n) y el coeficiente de correlación (r^2).

Estación	n	F_{OD} (mmol m ⁻² d ⁻¹)	OD (μM)	r^2
PA4E4	7	112 ± 10	215.3 ± 0.3	0.963 ± 0.025
PA5E1	4	119 ± 14	104.4 ± 25.9	0.986 ± 0.013
PA5E2	7	105	164.4	0.999
PA5E3	6	117 ± 6	193.4 ± 6.9	0.999 ± 0.000
PA5E4	7	140	281.3	0.967
UR1	32	46 ± 9	175.9 ± 13.1	0.709 ± 0.130
UR2	20	181 ± 26	226.6 ± 25.3	0.848 ± 0.055
UR3	16	121 ± 11	238.8 ± 18.8	0.877 ± 0.044
UR4	14	261 ± 13	256.3 ± 10.9	0.948 ± 0.008
UR5	21	134 ± 8	208.8 ± 15.0	0.864 ± 0.061
SA1	17	45 ± 12	228.1 ± 26.3	0.560 ± 0.178
SA2	15	42 ± 4	205.0 ± 0.4	0.906 ± 0.072
SA3	18	62 ± 16	217.5 ± 0.8	0.852 ± 0.080
SA4	20	69 ± 14	197.2 ± 0.6	0.867 ± 0.050
SA5	16	118 ± 14	214.4 ± 0.7	0.853 ± 0.109
SU1	12	36 ± 4	93.1 ± 0.2	0.836 ± 0.050
SU2	8	141 ± 28	154.1 ± 0.4	0.672 ± 0.041
SU3	15	87 ± 20	39.4 ± 0.01	0.721 ± 0.030
SU4	10	22 ± 8	212.2 ± 1.4	0.698 ± 0.135
SU5	17	44 ± 3	286.9 ± 1.4	0.867 ± 0.034

A diferencia de los flujos de CID, la tendencia general de los flujos de oxígeno disuelto es aumentar con la temperatura y el contenido de carbono orgánico de los sedimentos superficiales (Fig. 5.9. y 5.10.). El aumento con la temperatura está ampliamente recogido en la bibliografía (Hargrave y Phillips, 1991; Giordani et al., 1992; Forja et al., 1994; Field et al., 1998; Hopkinson et al., 1999; Cermelj et al., 2001). Forja et al., 1994 proponen una energía de activación para los flujos bentónicos de oxígeno disuelto de 11.29 ± 2.43 Kcal mol⁻¹ en la bahía de Cádiz, que explica la fuerte dependencia de los flujos de oxígeno con la temperatura en esta zona. En la figura 5.11. se muestra la evolución de los flujos medios de OD con la salinidad, y se observan dos tendencias opuestas: una en la que se

Tabla 5.7. Intervalo de variación y valores medios (con subíndice m) de CO (%) de los sedimentos superficiales, de la temperatura del agua en el interior de la cámara y de los flujos bentónicos de carbono inorgánico y oxígeno disuelto en cada una de las zonas de muestreo. Se incluyen los valores medios de cada uno de estos parámetros para las estaciones del sur y del norte indistintamente y el intervalo de variación de la profundidad en cada estación. Los flujos están expresados en $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

Zona	Profundidad (m)	CO (%)	Temperatura (°C)	F _{CID}	F _{OD}	Profundidad _m (m)	CO (%) _m	Temperatura (°C) _m	F _{CIDm}	F _{ODm}
Sur										
E. Odiel	2 - 5	1.1 – 2.8	19.5 – 23.9	282.1 – 433.3	37.5 – 120.3	3.5	2.0 ± 0.3	22.3 ± 1.0	372.8 ± 30.5	75.6 ± 19.3
Bahía de Cádiz	2 - 6	1.2 – 2.6	13.9 – 18.2	42.3 – 282.1	29.3 – 72.4	4.0	1.9 ± 0.4	16.8 ± 1.0	75.0 ± 12.0	48.8 ± 25.0
E. Palmones	2 - 5	0.9 – 3.0	13.3 – 29.9	51.2 – 482.7	2.8 – 140.5	3.5	2.2 ± 0.2	22.0 ± 1.2	254.9 ± 25.0	88.8 ± 11.0
Media	2 - 6	0.9 – 3.0	13.3 – 29.9	42.3 – 433.3	2.8 – 140.5	3.7	2.1 ± 0.2	21.0 ± 0.9	241.6 ± 22.3	73.1 ± 9.2
Norte										
E. Oka	1 - 6	0.4 – 2.3	15.1 – 18.2	134.3 – 554.2	46.15 – 261.5	3.5	1.7 ± 0.4	17.6 ± 0.0	342.9 ± 72.8	148.9 ± 35.5
E. Asón	2 - 4	0.2 – 3.7	19.3 – 21.1	104.2 – 384.2	41.7 – 117.9	3.0	2.4 ± 0.7	20.4 ± 0.4	252.2 ± 57.2	67.3 ± 13.6
E. Saja-Besaya	1 - 3	0.4 – 3.9	17.3 – 19.2	43.0 – 501.6	22.3 – 141.2	2.0	0.6 ± 0.1	17.6 ± 0.1	217.3 ± 143.3	39.8 ± 3.8
Media	1 - 6	0.2 – 3.9	15.1 – 21.1	43.0 – 554.2	41.7 – 261.5	2.8	1.8 ± 0.4	19.0 ± 0.5	279.0 ± 46.0	76.5 ± 15.2

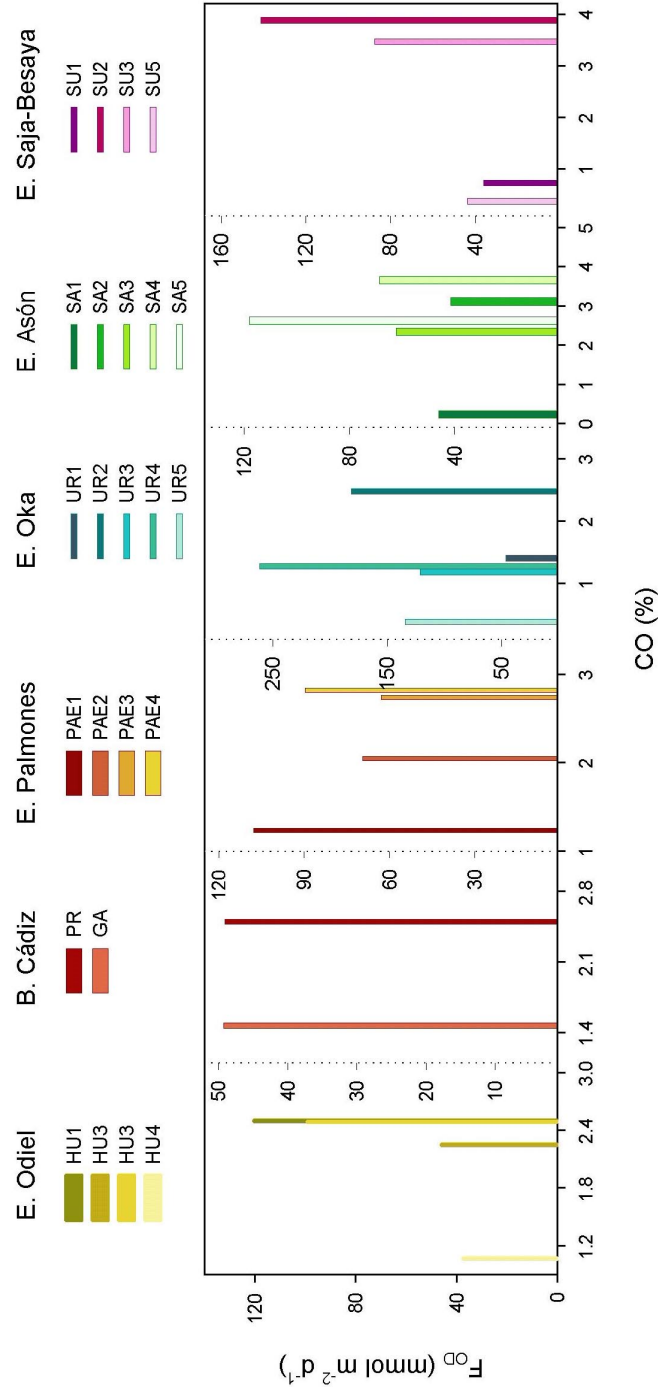


Figura 5.9. Evolución de los flujos bentónicos medios de OD (F_{OD}) con el contenido de CO (%) de los sedimentos superficiales en las estaciones estudiadas.

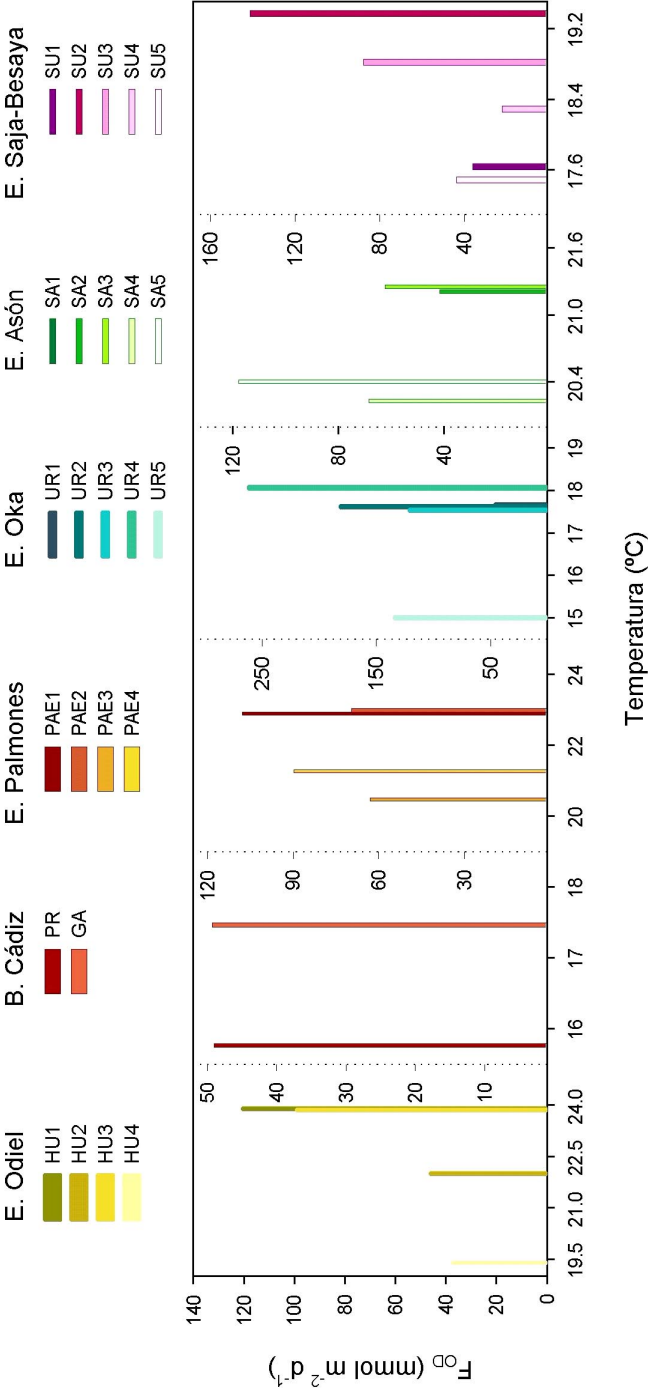


Figura 5.10. Evolución de los flujos bentónicos medios de OD (F_{OD}) con la temperatura en las estaciones estudiadas.

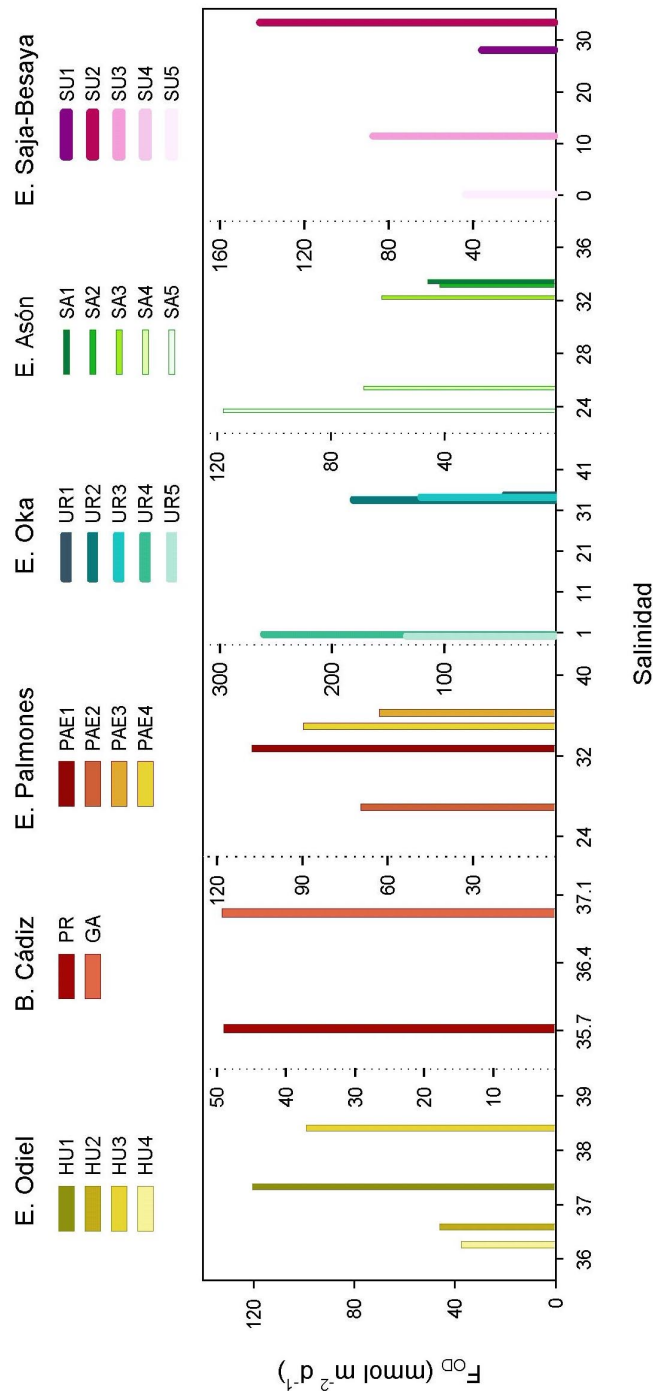


Figura 5.11. Evolución de los flujos bentónicos de oxígeno disuelto (F_{OD}) con la salinidad en las estaciones estudiadas.

produce el aumento del flujo con la salinidad (bahía de Cádiz y estuarios del Odiel y Saja-Besaya) y otra en la que disminuye (estuarios del Palmones, Oka y Asón).

En la tabla 5.7. se muestra el intervalo de variación y los valores medios de los flujos bentónicos de CID y OD, así como de la temperatura del agua y del contenido en CO de los sedimentos superficiales de cada uno de los sistemas estudiados. Se incluyen también el intervalo de variación y los valores medios de estos parámetros para las estaciones del sur y del norte. En estos cálculos no se han considerado aquellas estaciones en las que el flujo de CID era negativo (SU3 y SU4). En la tabla se aprecia que a pesar de que en el sur el contenido medio de CO y la temperatura media es mayor que en el norte, el flujo bentónico medio de carbono inorgánico es ligeramente inferior ($40 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), mientras que el de oxígeno disuelto es prácticamente el mismo. Es de resaltar el estuario del Saja-Besaya donde el flujo medio de CID alcanza un valor muy elevado, a pesar del bajo contenido de CO de los sedimentos superficiales (0.56 ± 0.1) y del pequeño flujo de oxígeno disuelto (39.8 ± 3.8). Este hecho, se puede deber a que el estuario reciba a lo largo de su cauce aportes de carbono fácilmente degradable, unido a una intensa degradación anaerobia de éste.

5.2.4. Variación temporal de los flujos de carbono inorgánico disuelto y oxígeno

En el estuario del río Palmones se han realizado distintos muestreos entre 1997 y 1999. Debido a la gran variabilidad anual de sus condiciones hidrodinámicas (Clavero et al., 1999), así como a la heterogeneidad existente en sus sedimentos (Ortega et al, 1998), no se aprecian unas tendencias generales de los flujos bentónicos con la temperatura, salinidad y contenido en carbono orgánico de los sedimentos superficiales (Fig. 5.12. y Fig. 5.13.). Si se consideran los valores medios de cada muestreo, se observa una clara dependencia de los flujos bentónicos de carbono inorgánico y oxígeno disuelto con la temperatura y salinidad (Fig. 5.14.). La relación de los flujos con el contenido de carbono orgánico no parece ser tan directa, ya que se encuentra condicionada por los bajos flujos bentónicos que se obtuvieron en enero de 1998 en la estación PA3, con un contenido de materia orgánica próximo a 3%. Sin embargo, existe un alto flujo difusivo de CID de $19 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, por lo que parte de este CID liberado al agua intersticial se puede haber retirado por procesos de precipitación de carbonato cálcico (Anderson et al., 1986). Este

hecho está apoyado por la disminución de la concentración de calcio con la profundidad en el agua intersticial (Anexo I). Otro factor que podría afectar a los flujos correspondientes a este muestreo es el valor relativamente bajo de la temperatura (15 °C).

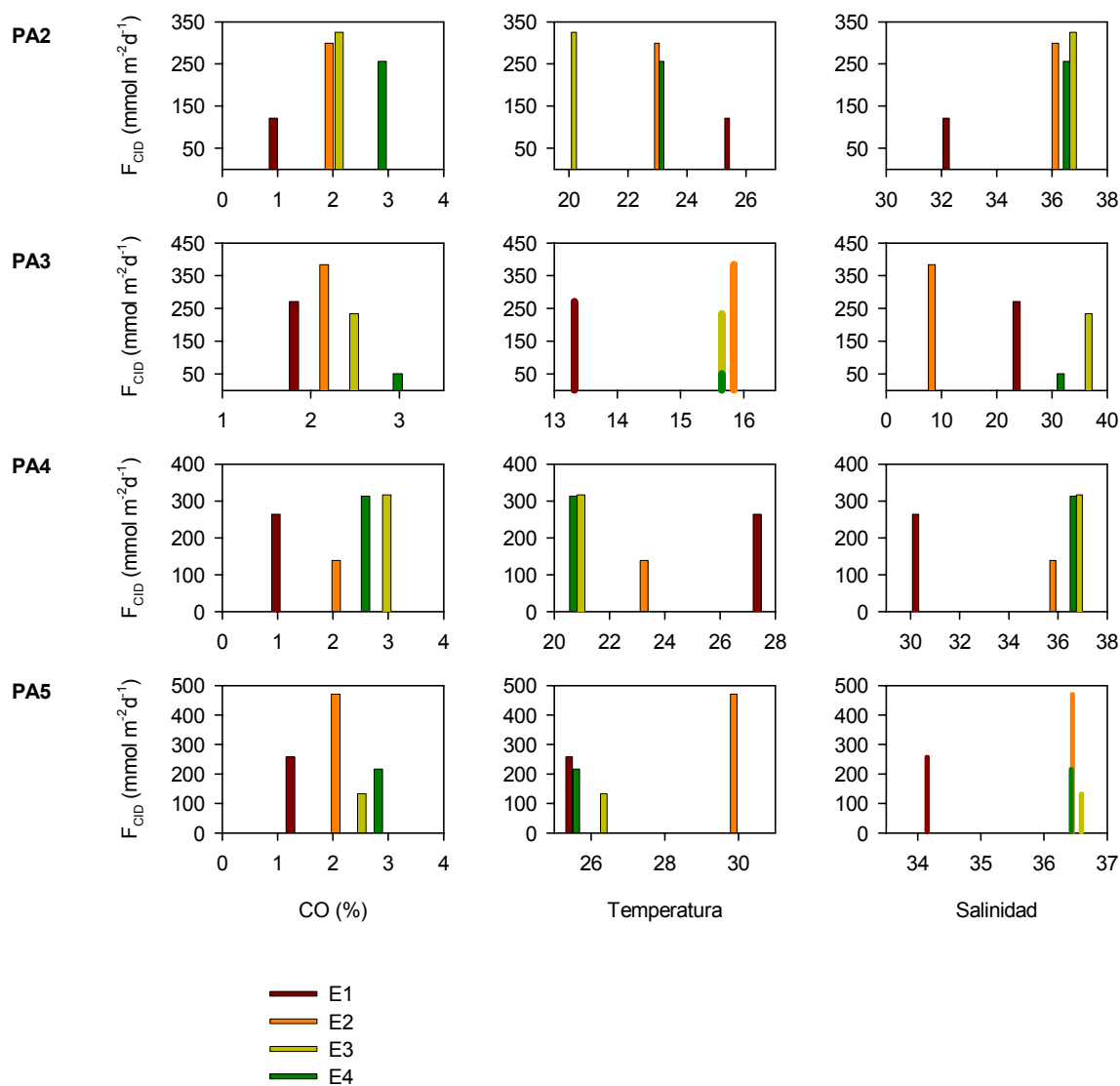


Figura 5.12. Variación de los flujos bentónicos de CID (F_{CID}) con el contenido en CO de los sedimentos, la temperatura y la salinidad en las distintas estaciones del estuario del Palmones. Se muestran las variaciones en los muestreos realizados en julio de 1997 (PA2), enero y julio de 1998 (PA3 y PA4) y julio de 1999 (PA5).

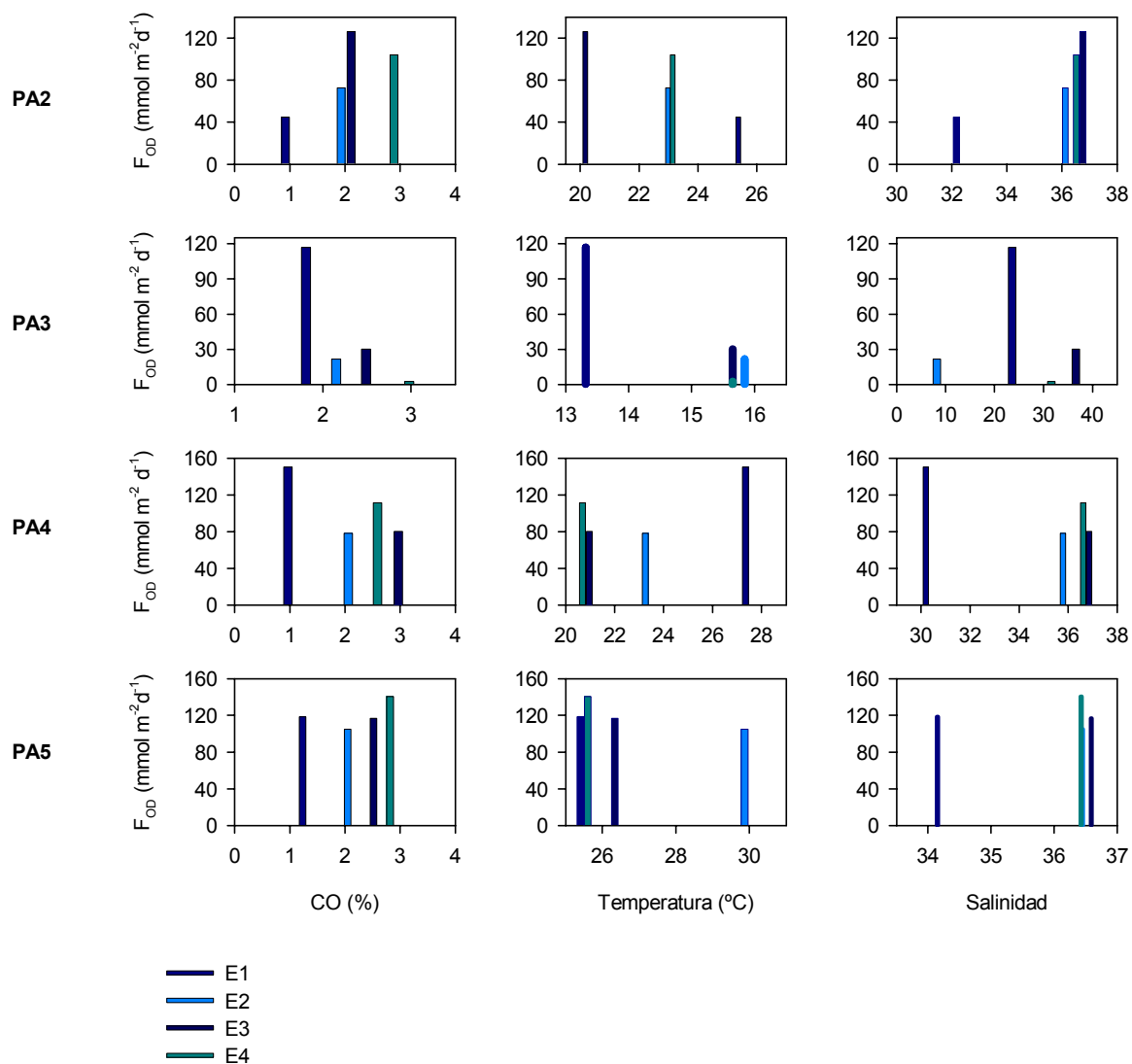


Figura 5.13. Variación de los flujos bentónicos de OD (F_{OD}) con el contenido en CO de los sedimentos, la temperatura y la salinidad en las distintas estaciones del Palmones. Se muestran las variaciones en los muestreos realizados en julio de 1997 (PA2), enero y julio de 1998 (PA3 y PA4) y en julio de 1999 (PA5).

En la figura 5.15. se muestra cómo los flujos bentónicos de CID y OD de la estación E3, presentan un claro aumento con la temperatura. Sin embargo, ambos flujos tienden a disminuir con el contenido de CO de los sedimentos, lo que es indicativo del control que ejerce la temperatura sobre los flujos bentónicos. Este hecho se encuentra relacionado con la disminución de las velocidades de reacción y de difusión, así como de la actividad de la macrofauna al disminuir la temperatura (Field et al., 1998).

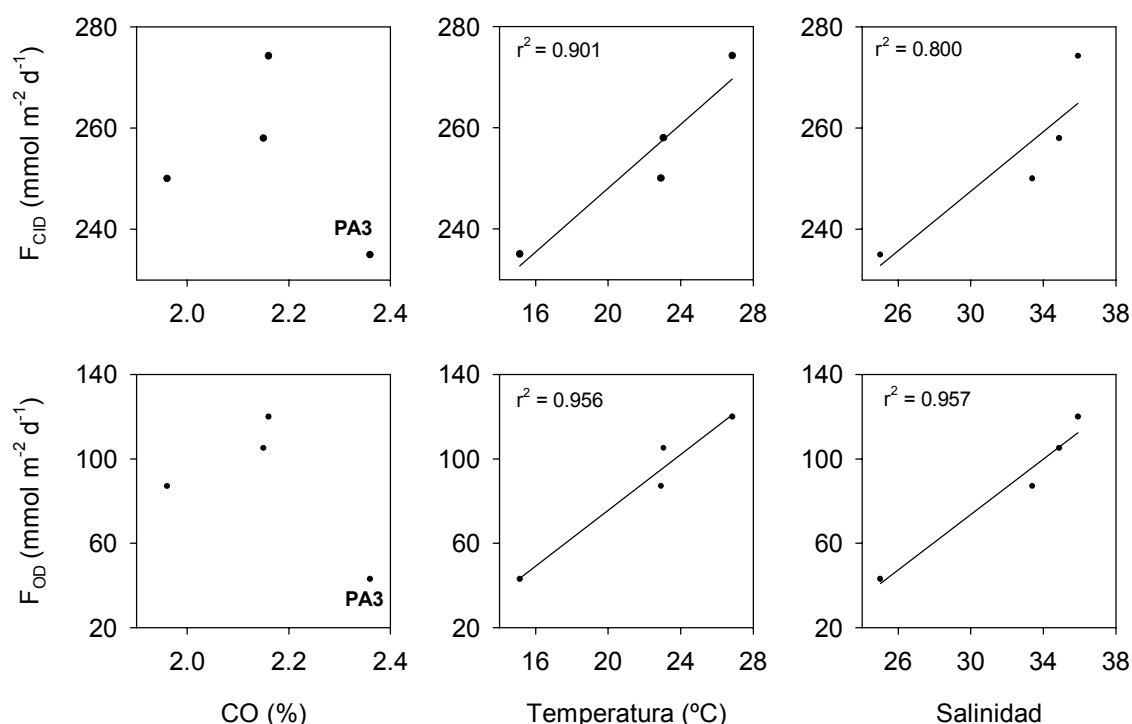


Figura 5.14. Variación de los flujos bentónicos de carbono inorgánico (F_{CID}) y oxígeno disuelto (F_{OD}) con el contenido de carbono orgánico de los sedimentos superficiales, la temperatura y la salinidad en los muestreos realizados en el estuario del río Palmones.

En las figuras 5.16. y 5.17. se muestran respectivamente, las variaciones de los flujos de CID y OD con el contenido de carbono orgánico en sedimentos superficiales y con la temperatura en las estaciones de la bahía de Cádiz. En el caso de la estación situada en las proximidades de Puerto Real (PR) el intervalo de variación del CO para los tres muestreos efectuados es de tan sólo un 0.2 %, y por tanto, su influencia sobre los flujos bentónicos es difícilmente cuantificable. En este caso, los flujos de CID y OD podrían estar más condicionados por la heterogeneidad de los sedimentos de la zona, incluyendo los posibles cambios en la densidad y actividad de la macrofauna bentónica. En el caso de la estación situada en Gallineras (GA), la variación del contenido de materia orgánica en los sedimentos es más importante (0.6 %), y se observa un aumento de los flujos con su valor. En ambas estaciones, las variaciones de temperatura son inferiores a 4 °C y no existe una tendencia bien definida entre los flujos bentónicos y la temperatura.

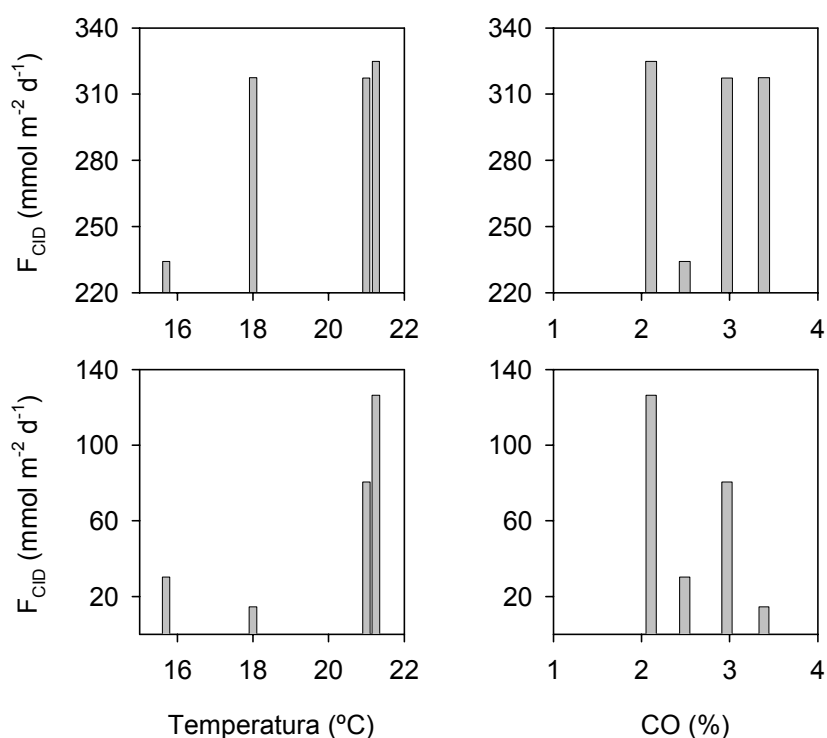


Figura 5.15. Variaciones estacionales de los flujos bentónicos de CID (F_{CID}) y de OD (F_{OD}) con el contenido en CO (%) de los sedimentos superficiales y la temperatura en la estación PAE3 del estuario del río Palmones.

Los flujos bentónicos medios de CID obtenidos en PR ($113.5 \pm 18.3 \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) son sensiblemente inferiores que los medidos a finales de los 80 por Forja et al. (1998), con un valor medio de $209.4 \pm 12.6 \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Esta disminución del flujo bentónico se debe a que en los años ochenta había una descarga directa a la costa de aguas residuales procedentes del municipio de Puerto Real, con el consiguiente incremento de materia orgánica en el sedimento. En cuanto a la estación GA, no se han realizado estudios de flujos bentónicos previamente en esta zona, pero sí se ha de resaltar la realización de un dragado y construcción de un muelle en la zona entre el muestreo realizado en 1996 y el de 1997. Este hecho ha provocado que el flujo medido en 1997 sea 6 veces inferior al del año anterior. Otro hecho a destacar, es la relación directa encontrada por Forja et al. (1994, 1998) entre el contenido de CO y los flujos bentónicos en la bahía de Cádiz, que en este estudio no se ha podido constatar debido al menor número de estaciones muestreadas.

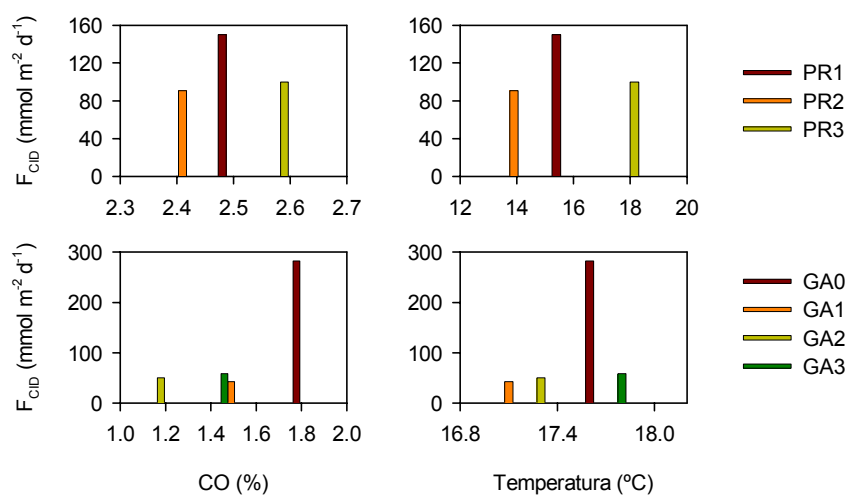


Figura 5.16. Variaciones anuales de los flujos bentónicos de CID (F_{CID}) con el contenido en CO (%) de los sedimentos superficiales y la temperatura en las estaciones PR y GA de la bahía de Cádiz.

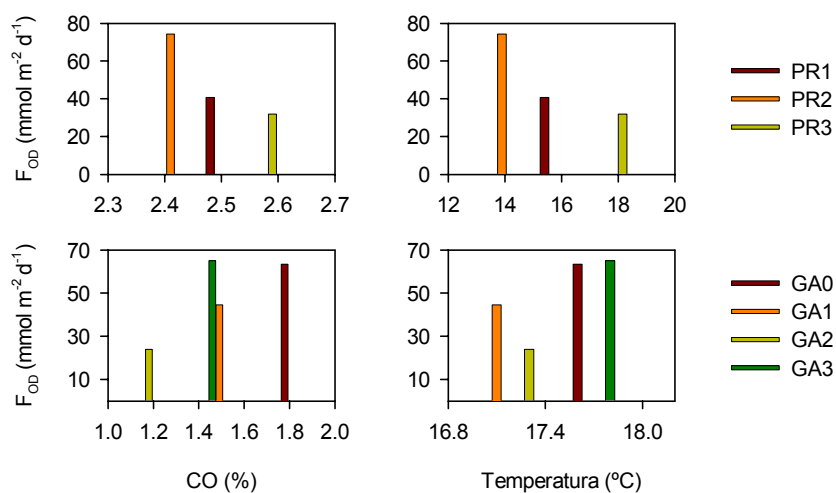


Figura 5.17. Variaciones anuales de los flujos bentónicos de OD (F_{OD}) con el contenido en CO (%) de los sedimentos superficiales y la temperatura en las estaciones PR y GA de la bahía de Cádiz.

5.2.5. Estequiometría de los flujos de CID y OD

El cociente entre los flujos bentónicos de CID y OD, conocido comúnmente por las siglas CQR, (Community Quotient Respiration) permite caracterizar el metabolismo bentónico atendiendo a la intensidad relativa de los procesos de respiración aeróbica y anaeróbica, así como de oxidación química (Hargraves y Phillips 1981; Andersen y Hargrave, 1984; Oviatt et al., 1986; Andersen y Kristensen, 1988). Teóricamente, el valor de CQR en los sistemas aeróbicos varía entre 0.7 y 1.0, dependiendo de la constitución de la materia orgánica que es oxidada (Andersen y Kristensen, 1984). En los sistemas donde el espesor de la zona aeróbica es pequeño, su valor suele estar comprendido entre 1 (Anderson et al., 1986) y 4 (Hargrave y Phillips, 1981; Andersen y Hargrave, 1984; Boucher et al., 1994). Un alto valor de CQR es característico de sedimentos que no están en estado estacionario y con un intenso metabolismo anaeróbico, de forma que no se produce la oxidación completa de especies reducidas en los procesos diagenéticos.

Muchos procesos que ocurren en el sedimento pueden modificar la relación entre los flujos de OD y CID. Por ejemplo, los sulfuros generados en el sedimento a profundidades mayores pueden ser reoxidados en la capa óxica superficial. En este caso, el flujo bentónico de oxígeno disuelto sobrestima el verdadero metabolismo comunitario (Jørgensen, 1977; Giblin et al., 1997). La producción de CO_2 puede verse afectada por la actividad de bacterias quimioautotróficas y/o por procesos de disolución/precipitación de CaCO_3 dependientes del pH (Anderson et al., 1986). Giblin et al. (1994) atribuyen las variaciones observadas en el valor del CQR, a diferencias en las condiciones redox del sedimento y/o a la existencia de cambios en las velocidades de bioirrigación.

En todos los sistemas estudiados que se incluyen en esta memoria el valor del CQR fue superior a 1, como ocurre en gran parte de los sistemas costeros (Andersen y Hargrave, 1984; Oviatt et al., 1986; Andersen y Kristensen, 1988; Dollar et al., 1991; Kristensen et al., 1991, 1994; Aller et al., 1996). Una excepción son los muestreos GA1 en la bahía de Cádiz (4/12/97) y SU2 del estuario del Saja-Besaya (6/06/98), con unos valores del CQR de 0.9 y 0.3 respectivamente. En ellos, la degradación de la materia orgánica se produce fundamentalmente por vía aerobia, o bien los flujos de CID han podido disminuir por muy diferentes causas. En este sentido, Teal y Kanwisher (1961) y Granéli (1979) midieron relaciones de liberación de CO_2 - consumo de oxígeno menores que 1 en sedimentos de distintas zonas marinas y de agua dulce. Estos bajos valores fueron atribuidos a

diferentes procesos microbianos que retiran CO_2 del medio, como la producción de metano e incluso a la absorción de CO_2 en raíces o a mecanismos de transporte lateral en el agua intersticial (Howarth y Teal, 1979; Anderson et al., 1986; Kristensen et al., 1991, 1994).

En la tabla 5.8. se muestran los valores medios del cociente entre los distintos ecosistemas estudiados. Puede observarse que en las estaciones del sur (CQR = 4.7) los procesos anaeróbicos tienen una mayor importancia en la degradación de la materia orgánica que en las del norte (CQR = 3.7). Los valores más altos de CQR se corresponden con las zonas donde existe una mayor alteración del sistema debido a una intensa actividad antropogénica lo que provoca la entrada en el sistema de materia orgánica más refractaria a la oxidación aerobia. Así dentro de los sistemas del sur, el mayor valor del CQR (6.8) se obtiene en el estuario del Odiel seguido del estuario del Palmones (CQR = 4.9). Ambos están sometidos a importantes aportes de tipo industrial. En el norte, el estuario del Saja-Besaya (CQR = 5.6) es el que recibe mayores vertidos de tipo industrial y de aguas residuales urbanas. En la figura 6.18. se muestra la relación existente entre los CQR y el contenido de CO medio de cada uno de los sistemas. Se observa que tanto en el sur ($r = 0.92$) como en el norte ($r = 0.64$), existe un importante aumento del metabolismo bentónico con el incremento del contenido de CO en los sedimentos.

Tabla 5.8. Valores medios del CQR ($F_{\text{CID}} / F_{\text{OD}}$) de los distintos sistemas estudiados en las zonas sur y norte. En negrita se presentan los datos promedios del CQR de las zonas estudiadas.

Zona	Sistema	CQR
Sur	Estuario del Odiel	6.8 ± 1.7
	Bahía de Cádiz	2.4 ± 0.5
	Estuario del Palmones	4.9 ± 1.3
		4.7 ± 0.9
Norte	Estuario del Oka	2.4 ± 0.2
	Estuario del Asón	3.8 ± 0.8
	Estuario del Saja-Besaya	5.6 ± 4.2
		3.7 ± 0.9

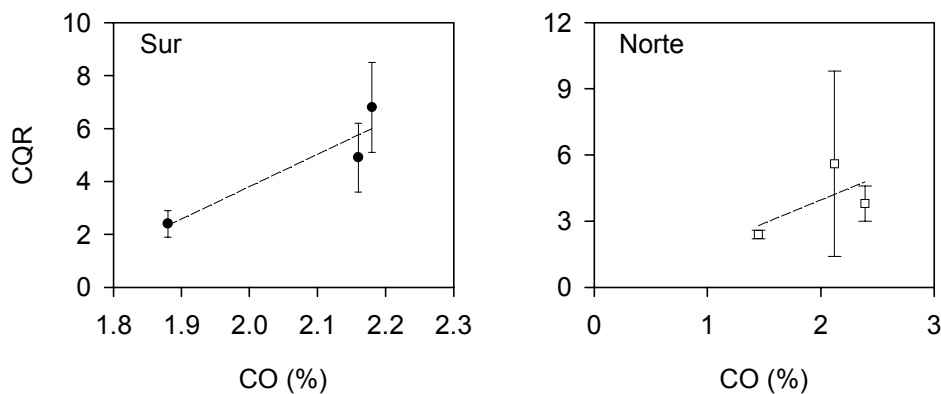


Figura 5.18. Relación lineal del CQR medio con el contenido de carbono orgánico medio de los sedimentos en las estaciones del norte y del sur estudiadas.

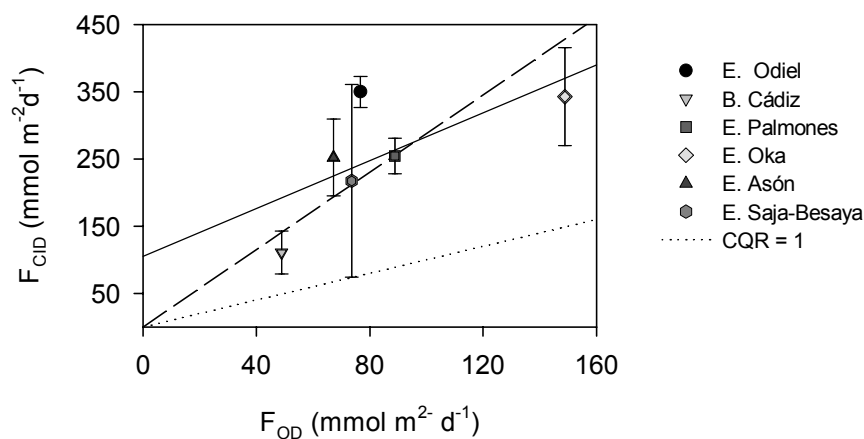


Figura 5.19. Relación entre los flujos bentónicos medios de CID y OD (mmol m⁻² d⁻¹) de las zonas estudiadas. Se incluye la regresión lineal de los datos (línea continua), la regresión forzada a pasar por el origen (línea discontinua) y la línea correspondiente al CQR = 1 (línea punteada).

En la figura 5.19. se muestran los flujos bentónicos medios de CID frente a los de OD de cada zona estudiada. El valor del CQR obtenido a partir de la pendiente de la recta que pasa por el origen (línea discontinua) es de 2.9, inferior al CQR medio. Se observa que los diferentes sistemas presentan una pendiente positiva (línea continua, $r = 0.70$) entre

los dos flujos, de manera que el aumento del flujo de oxígeno conlleva un mayor transporte de CID a través de la interfase agua-sedimento. La ordenada en el origen de dicha recta tienen un valor próximo a $100 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, lo que es indicativo de la existencia de procesos no acoplados al metabolismo de la materia orgánica, que producen una transferencia de CID desde el sedimento. Entre ellos, destaca la posible disolución de CaCO_3 (Giordani et al., 1992; Hulth et al., 1997; Jahnke y Jahnke, 2000; Mucci et al., 2000; Cermelj et al., 2001).

5.2.6. Análisis estadístico de los valores obtenidos para los flujos bentónicos de carbono inorgánico disuelto y oxígeno

Para el análisis factorial de los flujos bentónicos se ha utilizado el método de los componentes principales. El análisis se ha realizado en todas las áreas de estudio de forma conjunta, así como en las estaciones del sur y del norte por separado. El número de variables consideradas se recogen en la tabla 5.9., así como las abreviaturas asignadas a cada una de ellas.

Tabla 5.9. Variables consideradas en el análisis factorial aplicado a la base de datos de los flujos bentónicos.

	Variable	Abreviatura
Sedimento	Porosidad	ϕ
	Carbono orgánico (%)	CO
	Tamaño medio de partícula (mm)	TM
Agua sobrenadante	Salinidad	S
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	t
Flujos bentónicos	Flujo de CID ($\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	F_{CID}
	Flujo de OD ($\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	F_{OD}

Debido a que el número de variables es pequeño (7) se han considerado sólo 2 factores en el análisis. En la tabla 5.10. se muestra, en orden decreciente de participación las variables que tienen mayor peso en cada uno de los factores, así como el porcentaje de

la varianza total que justifican. Aquellas variables cuyo peso está comprendido entre 0.5 y 0.7 se muestran entre paréntesis y en orden de importancia.

En los tres análisis se repite la información que dan los dos factores, uno más centrado en las variables físico-químicas y en la hidrodinámica de los sistemas estuáricos estudiados, y otro en el que los flujos bentónicos tienen un peso importante.

Tabla 5.10. Factores obtenidos en el análisis factorial y porcentaje de la varianza total que explican. Dentro de cada factor se incluyen las variables en orden de importancia. Se consideran aquellas cuyo peso es superior a 0.7 y entre paréntesis se muestran las que tienen una contribución entre 0.5 - 0.7.

Zona	Factor 1	Factor 2	% Varianza total
Análisis conjunto	-S (- ϕ , TM, -CO)	F _{OD} , (F _{CID} , t)	54
Norte	t, CO, ϕ (S, -TM)	F _{OD} , -TM, F _{CID}	69
Sur	t, (F _{OD} , -TM, F _{CID} *)	ϕ , S, (CO, -F _{CID} *)	57

* Contribución de 0.43.

Análisis global

En el análisis global se han considerado 44 muestreos. En los casos de las estaciones de la bahía de Cádiz y del estuario del río Palmones se han incluido todos los realizados. Los dos factores considerados justifican respectivamente el 29 y el 25 % de la varianza total de los datos.

En el primer factor se incluyen la salinidad, porosidad, tamaño medio y carbono orgánico. Todas ellas, salvo el tamaño medio, presentan el mismo signo, lo que indica que en las estaciones más próximas al mar hay una mayor porosidad y contenido en CO. Sin embargo, el tamaño de partícula es más pequeño, lo que refleja una menor hidrodinámica en la desembocadura de los estuarios estudiados respecto a la parte fluvial de los mismos.

En el segundo factor se encuentran integrados los flujos bentónicos de CID y OD, así como la temperatura. La relación entre los dos flujos bentónicos se debe a la importancia de la oxidación aerobia de la materia orgánica en la producción de carbono inorgánico. La inclusión de la temperatura en este factor pone de manifiesto su influencia en la mayor parte de los procesos diagenéticos, como es el caso de las velocidades de reacción o difusión, y la actividad de la macrofauna bentónica.

En la figura 5.20.a. se muestra la distribución de las variables en el espacio de los factores, en la que se usan como coordenadas las correlaciones entre las variables y los ejes. Ninguna variable está asociada a un único factor y se aprecia que los flujos bentónicos están relacionados fundamentalmente con la temperatura del agua sobrenadante y con el tamaño medio de partícula del sedimento.

Zona Norte

El análisis realizado en esta zona es el que explica un mayor porcentaje de la varianza total, un 69%. Se han incluido 15 estaciones, 5 del estuario del Oka (UR1 – UR5), 5 del estuario del Asón (SA1 – SA5) y 5 del estuario del Saja-Besaya (SU1 – SU5).

El primer factor explica una varianza del 38 % y nuevamente informa sobre las características físico-químicas del sistema. De todas ellas es la temperatura la que tiene un mayor peso, debido a que el intervalo de variación de la temperatura de las estaciones tratadas en el análisis es bastante considerable: 15.0 - 21.5 °C. Los tres estuarios estudiados presentan a salinidades elevadas valores altos de porosidad, que se corresponden con un menor tamaño medio de partícula del sedimento. Similar comportamiento al de la porosidad presenta el contenido de carbono orgánico, pues la capacidad para retener materia orgánica por los sedimentos es inversamente proporcional al tamaño medio de partícula de éstos. Estas relaciones se muestran en la figura 4.1.

Los flujos bentónicos de CID y OD aparecen en el segundo factor, que explica el 31 % de la varianza total de los datos. Ambos flujos están directamente relacionados y presentan una dependencia inversa con el tamaño medio de partícula. De manera, que cuanto mayor es el tamaño de partícula del sedimento (a salinidades bajas) menores son los

flujos bentónicos; lo que es lógico, puesto que es inferior su capacidad de retener el carbono orgánico.

La relación de las variables con los dos factores se muestra en la figura 5.20.b. Se aprecian claramente dos asociaciones, una más relacionada con las características del sistema (Factor 1) y otra constituida por los flujos bentónicos de CID y OD, en la que estas variables tienen un valor próximo a 1 (Factor 2). El contenido en CO y el tamaño medio de partícula son las únicas variables que presentan una relación consistente con los dos factores.

Zona Sur

Se han considerado 29 muestreos. Los dos factores considerados tienen un peso muy próximo; justifican, respectivamente, el 29 y 28 % de la varianza total de los datos, lo que supone que en conjunto explican un 12% menos de la varianza que el análisis de la zona norte. Los flujos bentónicos de CID tienen la misma contribución (0.43) en ambos factores.

El primer factor hace referencia a la dependencia de los flujos bentónicos con la temperatura y a la relación inversa de éstos con el tamaño medio de partícula, lo que refuerza la observación de que en la zona sur, los flujos están fuertemente condicionados por la temperatura. Esto se debe a que el intervalo de variación de la temperatura es considerablemente más amplio (de 13 a 30 °C), ya que se realizaron muestreos en distintas épocas del año.

En el segundo factor aparecen reflejados la salinidad, porosidad y carbono orgánico, y se comprueba que los dos últimos son menores a salinidades bajas. El flujo bentónico de CID aparece nuevamente en este factor con signo negativo. La relación inversa de éste con la salinidad se mostró anteriormente en la figura 5.7.

En la figura 5.20.c. se ha representado la distribución de las variables con respecto a cada factor. En un análisis general destaca la gran influencia que tiene la temperatura en los flujos bentónicos (Factor 1) en la zona sur, especialmente en el caso del flujo de OD.

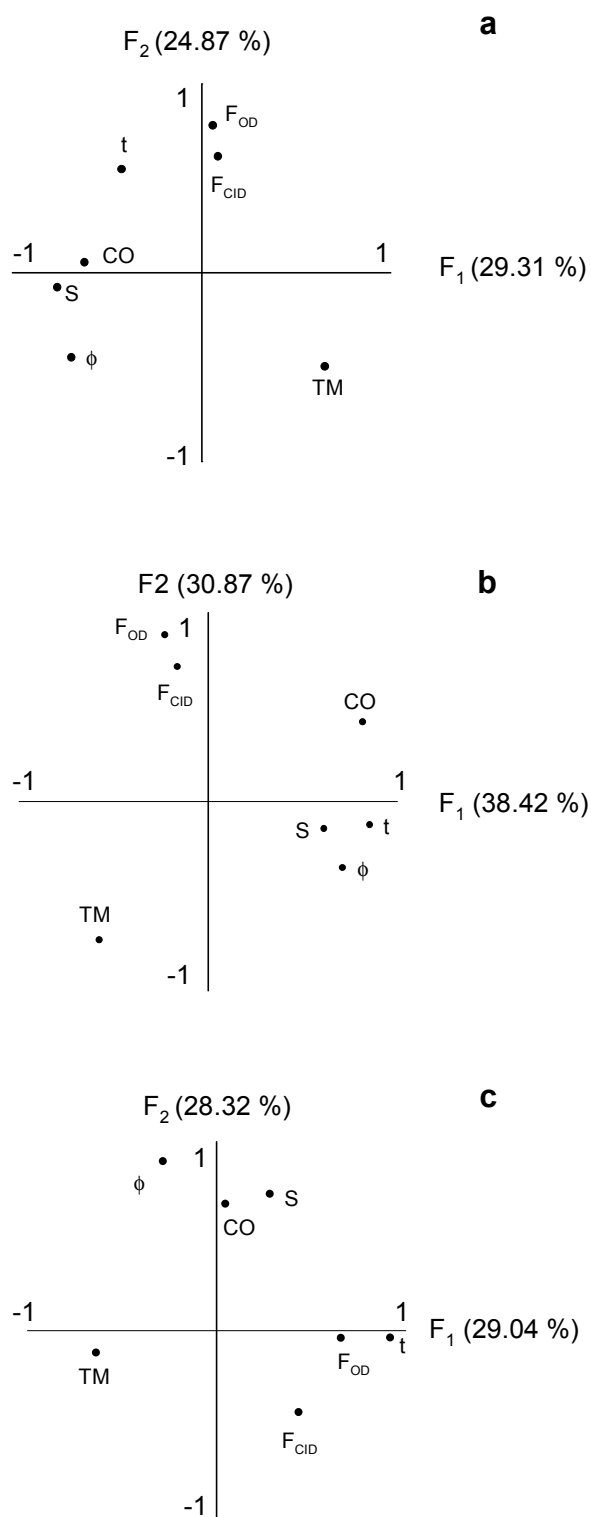


Figura 5.20. Distribución de las variables en el espacio de los factores: **a)** en la zona norte y sur conjuntamente, **b)** en la zona norte y **c)** en la zona sur (se usan como coordenadas las correlaciones entre las variables y los ejes)

6. DINÁMICA DEL CARBONO INORGÁNICO EN SISTEMAS COSTEROS

6.1. ANTECEDENTES

6.1.1. Ciclo del carbono inorgánico en zonas costeras

El aumento paulatino de la concentración de CO_2 en la atmósfera, así como los importantes cambios que está introduciendo en el clima de la Tierra, ha provocado en los últimos años un intenso estudio del ciclo global del carbono. En términos de transferencia de masa entre los continentes, los océanos y la atmósfera, dicho ciclo constituye uno de los procesos más activos que controlan el comportamiento de otros muchos elementos en la superficie de la Tierra (Wollast y Vanderbought, 1994). De hecho, el establecimiento del ciclo del carbono inorgánico en los sistemas marinos es uno de los proyectos más ambiciosos que actualmente se desarrolla por programas de observación como el JFOGS, WOCE.

El comportamiento de los océanos como amortiguador de las emisiones de CO_2 a la atmósfera se encuentra determinado en gran medida por la bomba biológica y la circulación oceánica (Broecker y Peng, 1992; Sarmiento, 1993). De esta forma, los mares polares y ecuatoriales constituyen, respectivamente, los principales sumideros y fuentes de CO_2 a escala planetaria (Tans et al., 1990; Watson et al., 1991). La lentitud de los procesos verticales de mezcla en los océanos hace que sólo un 40 % de las emisiones antropogénicas de CO_2 a la atmósfera sean asimiladas por el agua de mar (IPCC, 1995).

Dentro del ciclo global del carbono, tienen un especial interés las zonas costeras. De hecho, para comprender el balance global del ciclo de carbono es necesario conocer los procesos que ocurren y los flujos que se producen en las áreas costeras (Walsh, 1991). Estas zonas se consideran cada vez más como un compartimento diferenciado del ciclo biogeoquímico del carbono inorgánico y son reconocidas por algunos autores como “océanos litorales”.

Las zonas costeras comprenden una gran diversidad de ecosistemas y tipos geomorfológicos (bahías, lagunas, estuarios, humedales y playas) cada uno de los cuales presenta una gran variabilidad en cuanto a sus características físicas y biogeoquímicas, y

se encuentran fuertemente afectadas por los tres grandes reservorios con los que interactúan: los continentes, el océano y la atmósfera. Se caracterizan porque son lugares de importante deposición y regeneración de carbono orgánico, y de producción *in situ* de carbonato cálcico biogénico (Mackenzie et al., 1998a). De hecho, en los sistemas litorales se almacena entre el 30 y el 50% del carbonato cálcico biogénico y en ellos se acumula alrededor del 80% del carbono orgánico de los océanos (Wollast y Mackenzie, 1989; Milliman, 1993; Smith y Hollibaugh, 1993; Wollast, 1998). Al ser zonas de conexión, actúan como filtros, o trampas, de la materia orgánica natural y de origen antropogénico procedentes de los continentes.

El límite entre la zona costera y el océano lo marca el cambio batimétrico que se produce entre la plataforma y el talud continental. Actualmente dicho límite a nivel mundial se ha establecido en 200 m (Gattuso et al., 1998; Mackenzie et al., 1998b; Ver et al., 1999).

A pesar de que las zonas litorales sólo constituyen un 10% de la superficie de los océanos ($26 \cdot 10^6 \text{ km}^2$) (Mackenzie et al., 1998b), tienen un importante papel en los ciclos biogeoquímicos del C, N, P y S, debido a que reciben importantes cantidades de materia orgánica y nutrientes procedentes de los continentes y regulan el intercambio de materia y energía con el océano. Esto hace que en la actualidad se consideren como las áreas más activas de la biosfera desde el punto de vista geoquímico y biológico. En ellos se produce un 20% o más, de la producción marina, que en estas zonas, además de depender de la disponibilidad de luz y de la cantidad de nutrientes, está muy influida por la descarga de los ríos y por los intercambios con el océano (Wollast, 1998). Los mayores aportes de materia orgánica que reciben las zonas costeras proceden de los ríos y entre un 70 y un 75% de su carga suspendida (carbono orgánico particulado) se deposita en ellas (Milliman, 1991, citado en Wollast, 1998). Esta materia orgánica que accede a los sedimentos es muy reactiva y se consume rápidamente por los organismos bentónicos. Parte del carbono orgánico disuelto (COD) que fluye hacia el mar se degrada en su tránsito. A modo de ejemplo puede citarse que, Raymond y Bauer (2000a) observaron que aproximadamente un 10% del COD del río York era degradado por los microorganismos durante el transporte estuárico y que esta degradación estaba condicionada por la temperatura y el tiempo de flujo.

Los sistemas costeros están altamente antropizados, ya que en ellos se encuentra asentado el 50% de la población mundial (cifra que crece un 1.5% cada año; Goldberg,

1994) y soportan más del 60% de la pesca comercial mundial (World Resources Institute, 1996, citado en Ver et al., 1999). La descarga de material antropogénico está provocando un aumento de los aportes de nutrientes (Sabine y Mackenzie, 1991) y de carbono orgánico e inorgánico (Wollast y Mackenzie, 1989) a las zonas costeras a través de los ríos.

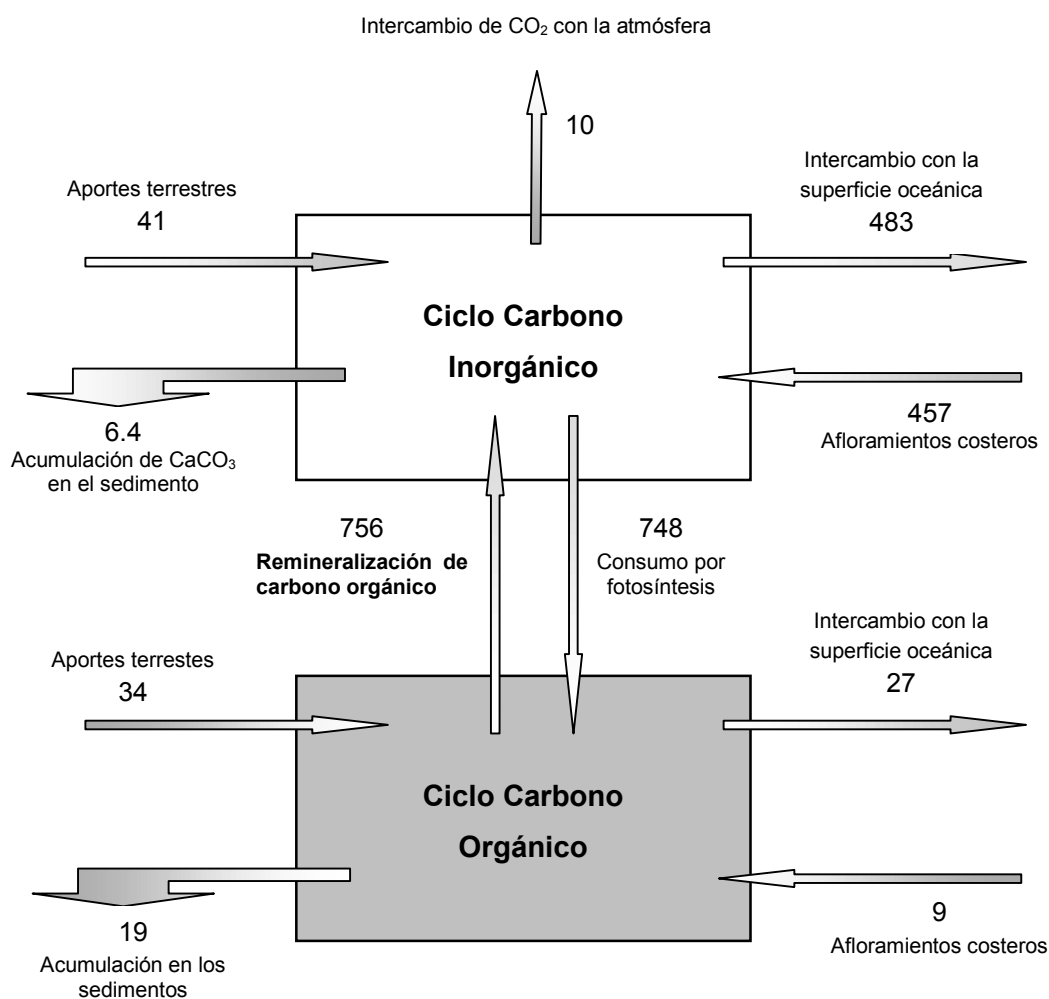


Figura 6.1. Ciclo del carbono inorgánico en las zonas costeras (Ver et al., 1999). Los flujos están expresados en 10^{12} mol C año⁻¹.

En la figura 6.1. se muestra esquematizado el ciclo del carbono inorgánico y orgánico en los sistemas litorales. Ambos tipos de carbono acceden a la zona costera procedentes de los continentes y de aguas oceánicas profundas que llegan a la superficie por

afloramientos costeros, y son retirados por procesos de acumulación en el sedimento (el CID como CaCO_3 principalmente) y por la exportación a aguas superficiales oceánicas próximas. Los flujos más importantes entre estos dos ciclos son la producción bentónica de carbono inorgánico, y su consumo como consecuencia de la alta actividad fotosintética.

El consumo por fotosíntesis presenta una marcada evolución circadiana relacionada con las variaciones de la intensidad de luz (Hasding et al., 1980) y con la temperatura (Takahashi, 1961). En latitudes cálidas, la actividad fotosintética suele comenzar a las 8 AM, alcanza un máximo, y disminuye progresivamente hasta las 7 PM (Fogg, 1975). En las horas de luz, la fotosíntesis da lugar a una disminución de la concentración de CO_2 disuelto, que va unida a un aumento del pH y de OD (Schmalz y Swanson, 1969). En los periodos de oscuridad, se produce un importante consumo de OD, disminuye el pH y aumenta la liberación de CO_2 y de nutrientes debido a la acción conjunta de la respiración de las algas, la descomposición bacteriana y la respiración de invertebrados bentónicos (Kester, 1975). En diferentes estudios realizados en la bahía de Calvi (Frankignoulle y Bouqueneau, 1990; Frankignoulle y Gattuso, 1993) y en la bahía de Cádiz (Forja et al., 1990), se han comprobado importantes variaciones diarias del CID inducidas por la fotosíntesis y respiración, con un máximo al final de la noche y un mínimo al final de la mañana.

Dentro del ciclo del carbono en las zonas costeras (Fig. 6.1.) puede apreciarse la importancia de la entrada de carbono inorgánico y orgánico desde los sistemas terrestres. Estos aportes se producen fundamentalmente a través de los estuarios. Por otra parte, los intensos gradientes de salinidad a lo largo de los estuarios provocan frecuentemente una alta reactividad química, que regula la entrada de muchas sustancias al medio marino, e incluso su comportamiento posterior. Los aportes de carbono a través de los estuarios presentan importantes variaciones estacionales (Gattuso et al., 1998) y dependen de diversos factores como el caudal y la sección del río, así como de la cantidad de carbono que haya disuelto en sus aguas. Este carbono procede fundamentalmente de la propia cuenca del río, de la atmósfera y de los continentes. Estos últimos aportan carbono a los ríos procedente de la erosión química de las rocas, que se ve favorecida por la reacción con el CO_2 atmosférico. De hecho, se estima que actualmente la velocidad de sedimentación en las zonas costeras es probablemente dos veces superior a la de épocas preindustriales debido al aumento de la erosión continental

resultante de la deforestación y los cambios que han experimentado las prácticas agrícolas (Wollast, 1991). En este sentido, Ludwig et al. (1998) han estimado que 0.721 Gt de carbono son exportados de los continentes a los océanos cada año, de los cuales 0.096 Gt C proceden de la disolución de minerales carbonatados, y los restantes 0.625 Gt provienen de la atmósfera.

En diferentes estudios se ha comprobado que los ríos y los estuarios presentan una cierta sobresaturación de CO₂ respecto a la atmósfera, con unas presiones parciales que varían entre 500 y 9500 μ atm (Martins y Probst, 1991; Frankignoulle et al., 1996; Raymond et al., 1997; Frankignoulle et al., 1998). Se han llegado a medir valores de pCO₂ de 9500 μ atm en la zona de máxima turbidez del estuario del Scheldt (Frankignoulle et al., 1998) y en el río Níger se han encontrado valores próximos a 6400 μ atm (Martins y Probst, 1991).

El CO₂ puede presentar importantes variaciones espaciales y temporales dentro de un mismo estuario (Frankignoulle et al., 1998; Abril et al., 2000; Howland et al., 2000) debido a la complejidad hidrodinámica y geomorfológica de estas zonas litorales. En este sentido, Frankignoulle et al. (1998) observaron que la parte más fluvial del estuario del Scheldt puede actuar como una fuente de CO₂ a la atmósfera, mientras que la más salina, donde la producción primaria suele ser muy intensa debido a la disponibilidad de nutrientes, puede comportarse como un sumidero de CO₂ atmosférico. En este mismo estudio se comprobó que los flujos de CO₂ en la parte más salina eran de un orden de magnitud inferior a los de la parte más fluvial, y que esta parte más externa del estuario se encontraba sobresaturada de CO₂ la mayor parte del año. En un estudio realizado durante 18 meses en la parte más externa del estuario del Scheldt (Borges y Frankignoulle, 1999) se ha detectado que la subsaturación sólo se produce durante unas semanas que corresponden al bloom fitoplanctónico de primavera. Howland et al. (2000) en el estuario del Tweed, detectaron que durante la primavera y el verano el agua superficial estaba significativamente subsaturada de CO₂ respecto a la atmósfera, debido fundamentalmente a la gran productividad de las macroalgas depositadas en el fondo. Sin embargo, en invierno, debido a que la producción era mínima y la respiración intensa, la pCO₂ en el agua llegó a ser cuatro veces la atmosférica.

En otras zonas costeras, también se ha estudiado esta variabilidad espacial y temporal de los flujos de CO₂ a la atmósfera (Frankignoulle y Gattuso, 1993; Boehme et al., 1998;

Borges y Frankignoulle, 1999; TERNON et al., 2000). Así por ejemplo, TERNON et al. (2000) en las zonas costeras próximas al Amazonas, detectaron que la concentración de CO_2 llega a disminuir hasta un 30% como consecuencia del gran aporte de agua dulce del río, rica en nutrientes pero con baja concentración de CID, por lo que esta zona se comporta como un importante sumidero de CO_2 atmosférico. Sin embargo, Boehme et al. (1998) en la costa de New Jersey verificaron que en las estaciones más próximas a la costa actuaban un mayor número de días al año (aprox. 100) como fuente de CO_2 en comparación con las estaciones de carácter más fluvial. En este mismo estudio se llegó a la conclusión de que esta zona costera se comportaba como un sumidero de CO_2 atmosférico, aunque en verano y en otoño actuaba como fuente de este gas. Borges y Frankignoulle (1999) realizaron medidas diarias y estacionales de la pCO_2 en la zona costera próxima al estuario del Scheldt y observaron que las variaciones diarias estaban regidas por las mareas y los cambios de la actividad biológica (fotosíntesis/respiración). Sin embargo, las variaciones estacionales estaban moduladas por los aportes del Scheldt y por las modificaciones de la biomasa fitoplanctónica.

Actualmente existe una gran controversia sobre si las zonas costeras actúan como fuente o como sumidero de CO_2 a la atmósfera (Walsh, 1991; Smith y Hollibaugh, 1993; Boehme et al., 1998; Borges y Frankignoulle, 1999). Esta incertidumbre se debe, además de a la gran heterogeneidad de estas zonas, a que los estudios sobre CO_2 en la costa han estado limitados a transectos aislados o a campañas en barco, que cubren un periodo de tiempo pequeño (e.g., Hoppema, 1990, 1991, 1993; Kempe y Pegler, 1991; Frankignoulle y Gattuso, 1993; Frankignoulle et al., 1996; Borges y Frankignoulle, 1999) o a medidas de CO_2 de alta resolución en un único punto de muestreo realizadas a escalas temporales pequeñas, de días, hasta varios meses (Friederich et al., 1995; DeGrandpre et al., 1997). Un punto en común de todos estos estudios, es el amplio intervalo de concentración de pCO_2 medido en las aguas superficiales. Esta variabilidad es significativamente superior en espacio y tiempo que la observada en el océano (Boehme et al., 1998). Por esta razón, diferentes investigadores (Walsh, 1991; Sarmiento y Sundquist, 1992; Boehme et al., 1998; Gattuso et al., 1998; Borges y Frankignoulle, 1999) han sugerido que es necesario un mayor número de estudios para poder evaluar la contribución de las zonas costeras al ciclo global del carbono. De hecho, en los últimos años, este tema ha sido motivo de estudio dentro de varios programas nacionales e internacionales (e.g., LOICZ, LOIS, ELOISE).

6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.2.1. Ciclos circadianos

Se han estudiado las variaciones diarias de distintas variables en la columna de agua de dos sistemas someros, concretamente en un estero de la bahía de Cádiz, situado en la parte sur del caño de Sancti Petri, a unos 4 Km del océano Atlántico (Fig. 2.2.a.), y en las proximidades de un represamiento del estuario del río Palmones, a unos 6 km. de su desembocadura (estación E1, Fig. 2.2.b.). El estudio se ha realizado de forma simultánea a la toma de testigos y al fondeo de cámaras bentónicas, y las variables medidas a distintas profundidades de la lámina de agua durante 24 horas fueron: temperatura, salinidad, pH, alcalinidad y las concentraciones de oxígeno y sulfuro disuelto.

A pesar de que los dos sistemas estudiados están localizados en zonas de marismas, y están influidas por las mareas, existen notables diferencias entre ellos. La estación situada a continuación del represamiento del río Palmones (E1), se encuentra formando parte de un estuario, por lo que recibe aportes de agua de mar con las mareas y pequeñas cantidades de agua de río desde la presa. El estero sin embargo, está enclavado en una amplia zona de marismas y se utiliza para la cría de peces en cultivo semintensivo. Éste recibe únicamente agua procedente del caño de Sancti Petri. Durante el muestreo efectuado, este estero mantuvo sus compuertas cerradas, impidiéndose de esta manera el intercambio de agua con el exterior.

En la estación E1 se realizaron dos muestreos circadianos, en los meses de Julio de 1998 (P4) y de 1999 (P5). En las figuras 6.2., 6.3., 6.4. y 6.5. se muestran las variaciones diarias de los distintas variables estudiadas. En los dos muestreos, se aprecia que el pH, la alcalinidad, y con ellos las distintas especies del carbónico, dependen claramente de los procesos de producción y consumo de CO_2 . De esta manera, durante las horas de mayor insolación y por tanto de mayor actividad fotosintética, hay una clara disminución de la concentración de carbono inorgánico (CO_2 y HCO_3^-). En la lámina de agua más profunda se mantienen elevadas concentraciones de carbono inorgánico, como consecuencia de su emisión desde el sedimento durante la diagénesis de la materia orgánica. La acción conjunta de estos dos efectos (consumo y producción de CO_2) provoca la aparición de importantes gradientes verticales de pH, alcalinidad y

concentraciones de HCO_3^- y CO_2 durante estas horas del día. Durante la noche, los procesos respiratorios dan lugar a un aumento del carbono inorgánico disuelto en superficie.

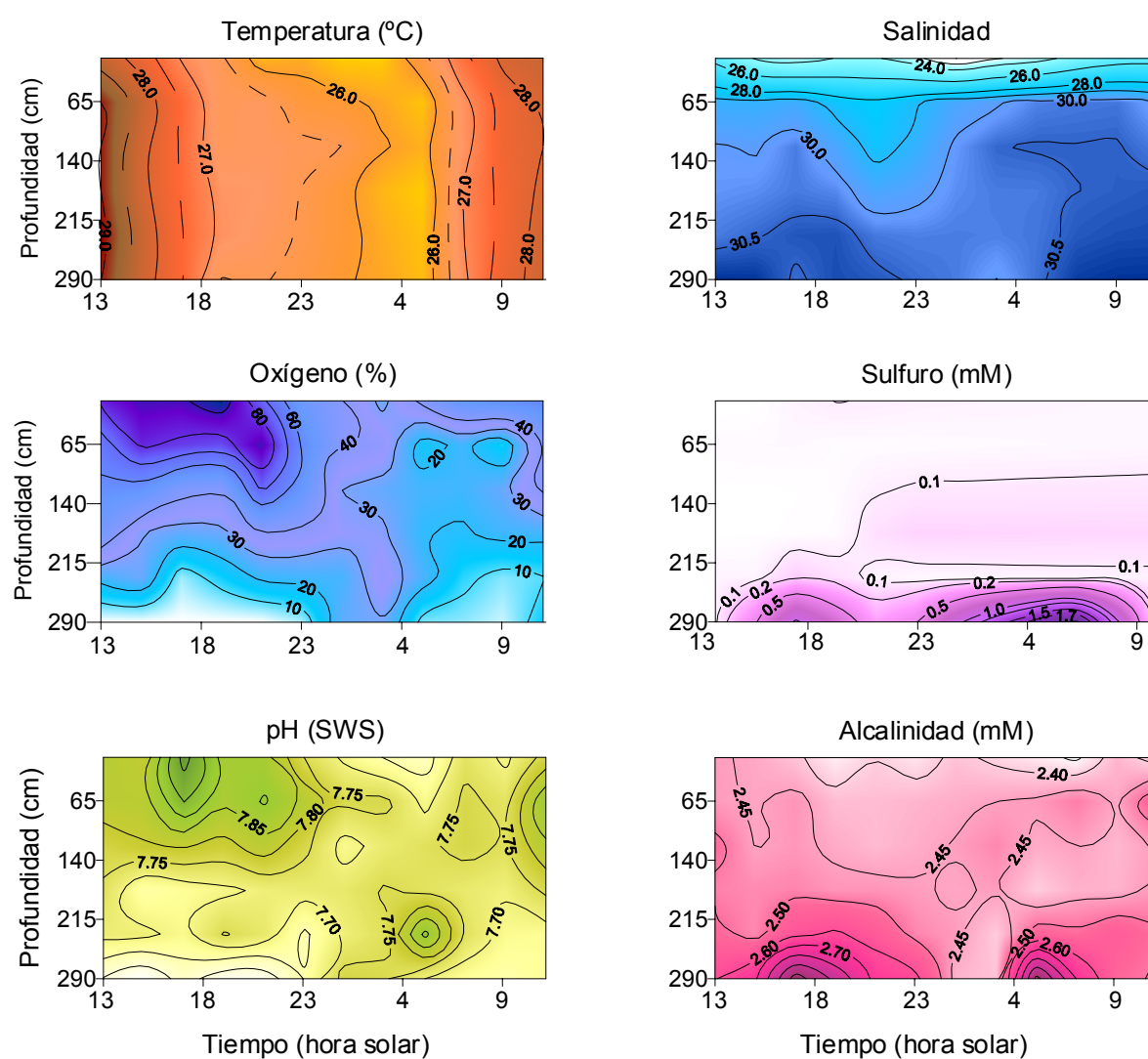


Figura 6.2. Variaciones diarias de la temperatura, salinidad, % de saturación de oxígeno, concentración de sulfuro, pH y alcalinidad total en la columna de agua en el muestreo realizado en la estación E1 del estuario del Palmones (P4) en julio de 1998.

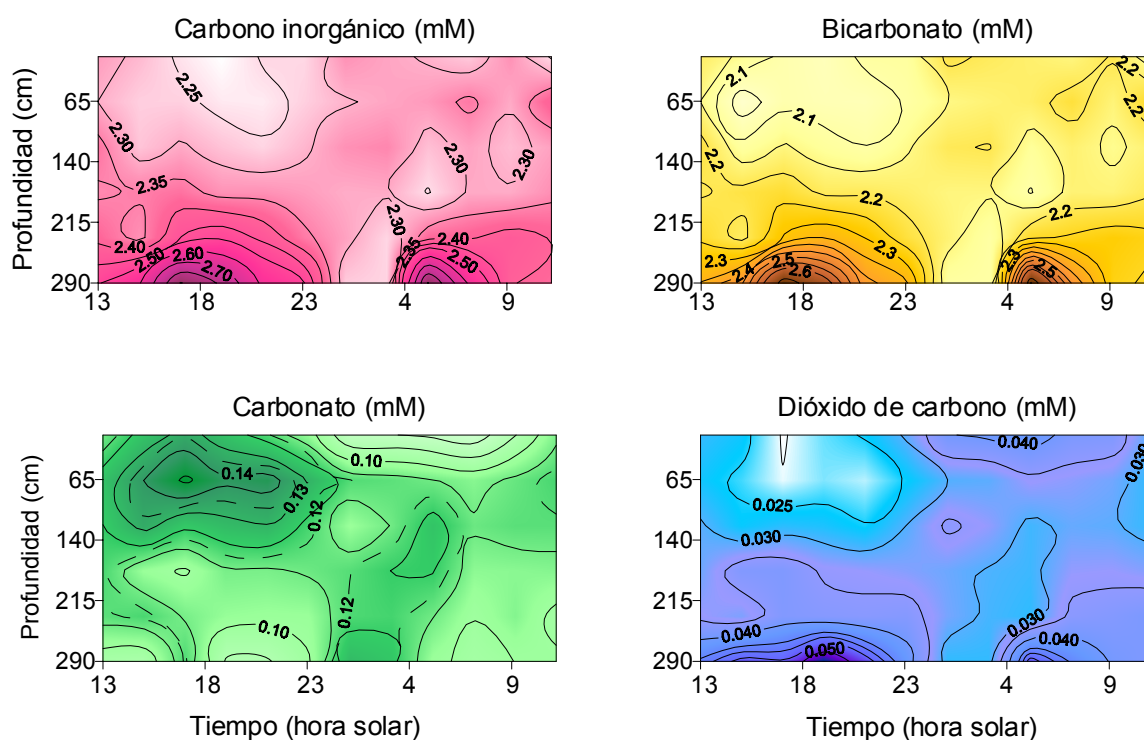


Figura 6.3. Variaciones diarias de las concentraciones de carbono inorgánico, bicarbonato, carbonato, y dióxido de carbono en la columna de agua en el muestreo realizado en la estación E1 del estuario del Palmones (P4) en julio de 1998.

El comportamiento del OD y el pH es contrario al del CID. Durante el día se encuentran valores altos en superficie, porcentajes de saturación de OD superiores al 180% y pH mayores de 8.7 en el muestreo de julio de 1999 (Fig. 6.4. y 6.5.). Sin embargo, por la noche, debido a la retirada de oxígeno y producción de CO_2 en el agua, sus valores varían considerablemente; de hecho, en P5 el porcentaje de saturación desciende casi en un 100% y el pH en 0.6 unidades (Fig. 6.4. y 6.5.) en apenas 4 horas.

Cabe destacar el importante flujo de CID que se produce a través de la interfase agua-sedimento (Tabla 6.1.), especialmente en el muestreo realizado en julio de 1999 (P5) que da lugar a un importante gradiente de las distintas especies del carbono inorgánico en la columna de agua, así como de protones.

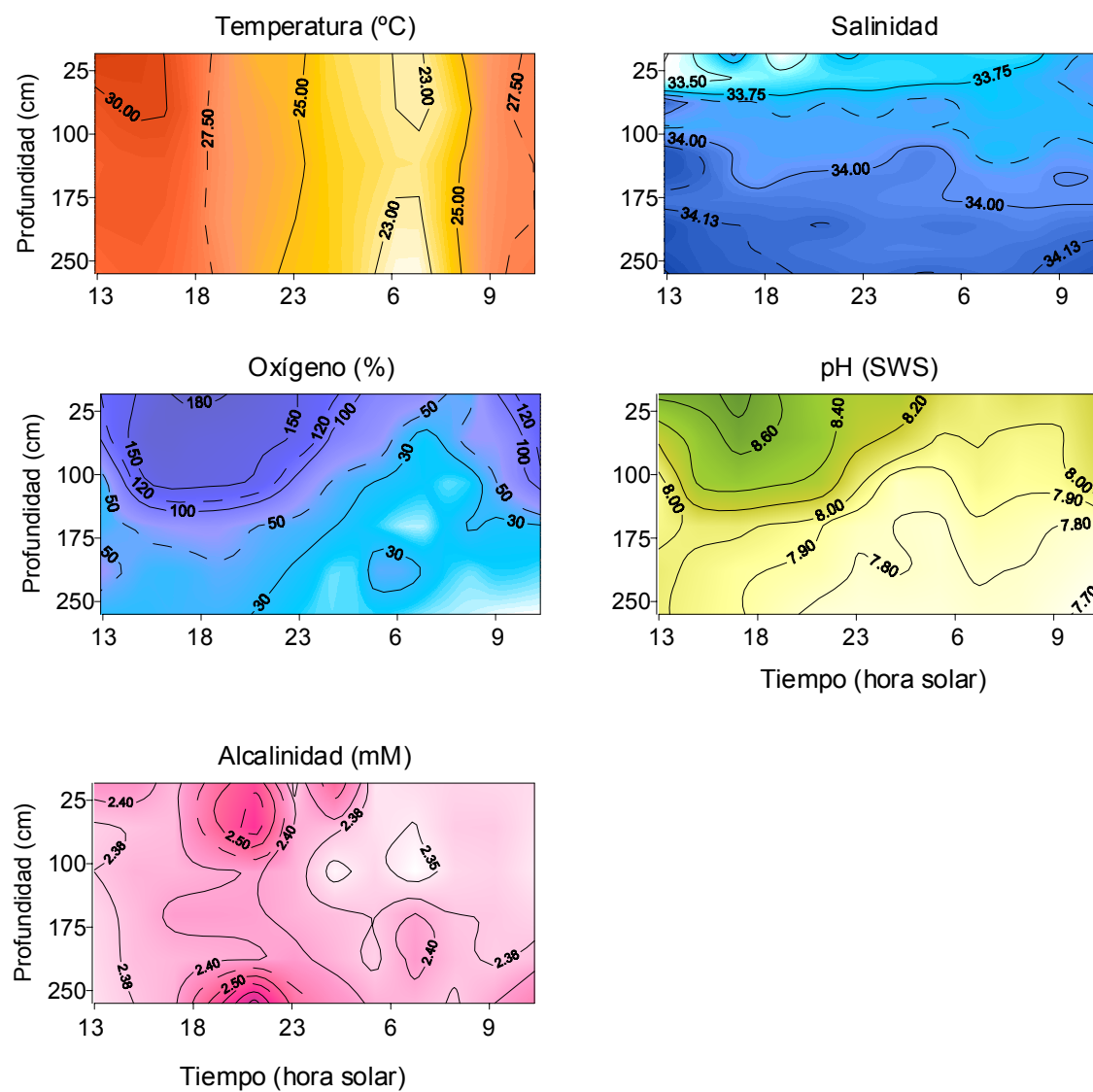


Figura 6.4. Variaciones diarias de la temperatura, salinidad, % de saturación de oxígeno, pH y alcalinidad total en la columna de agua en el muestreo realizado en la estación E1 del estuario del Palmones (P5) en julio de 1999.

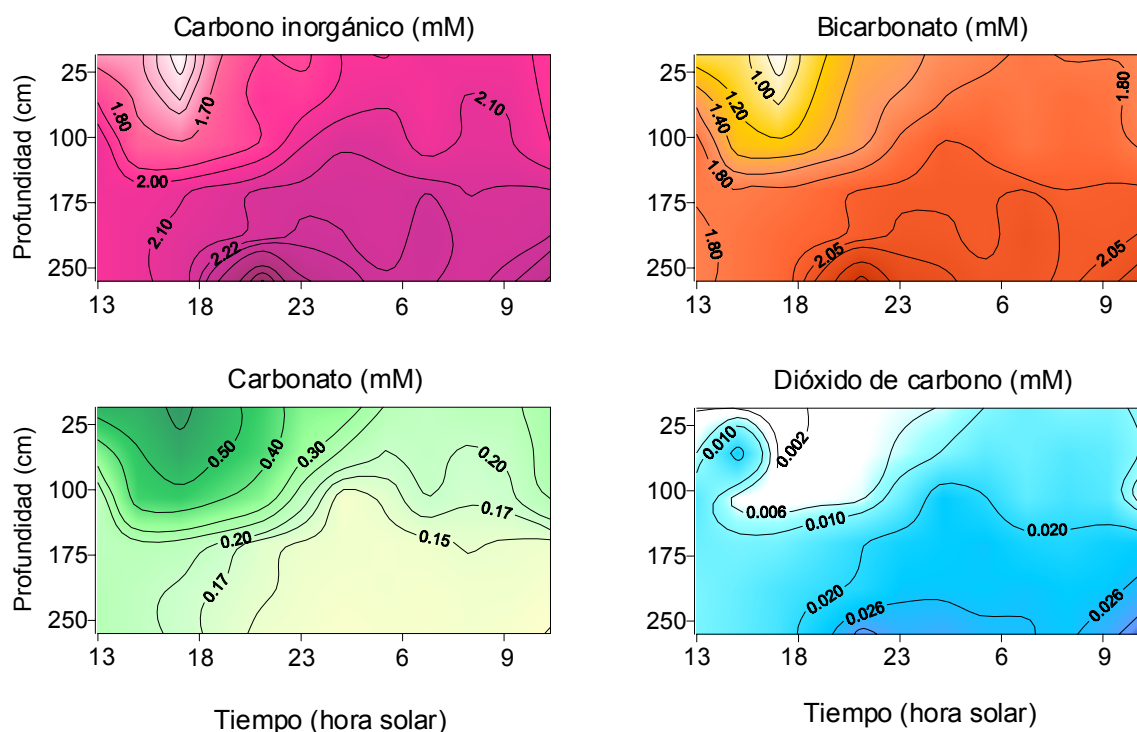


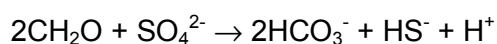
Figura 6.5. Variaciones diarias de las concentraciones de carbono inorgánico, bicarbonato, carbonato, y dióxido de carbono en la columna de agua en el muestreo realizado en la estación E1 del estuario del Palmones (P5) en julio de 1999.

Tabla 6.1. Código de las estaciones y fechas en las que fueron realizados los estudios de los ciclos circadianos. Se muestran los flujos bentónicos medios medidos con cámaras de CID (F_{CID}), OD (F_{OD}) y S^{-2} (F_S) expresados en $mmol\ m^{-2}\ d^{-1}$.

Estación	Código	Fecha	F_{CID}	F_{OD}	F_S
Estero bahía de Cádiz	ES	Julio 97	89.8	26.4	--
E1 (Palmones)	P4	Julio 98	264.4	151.0	362.7
E1 (Palmones)	P5	Julio 99	260.6	119.0	346.0

En la tabla 6.1 se muestran los flujos bentónicos medidos con cámaras de sulfuro disuelto en la estación E1 de Palmones. Estos flujos alcanzan unos valores muy próximos durante los dos años (346 y $363\ mmol\ m^{-2}\ d^{-1}$) y son altos comparados con los medidos con

cámaras bentónicas en otros ecosistemas costeros (Chanton et al., 1987; Viaroli et al., 1996; Frield et al., 1998). Así por ejemplo, Frield et al. (1998), encontraron valores de $0.3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en el Mar Negro a 11 m de profundidad y Chanton et al. (1987) de $12.6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en el Cabo Lookout Bight a 8 m de profundidad. Este hecho pone de manifiesto la intensidad con la que se producen los procesos de regeneración en las estaciones P4 y P5. A juzgar por los datos obtenidos, la sulfatorreducción debe ser la principal vía de degradación del carbono orgánico en esta zona y produce una disminución del pH y una producción neta de la alcalinidad. Generalmente, en los sistemas en los que la sulfatorreducción es muy intensa, la relación estequiométrica entre la producción de CID y S^{2-} , es de 2:1 (Canfield et al., 1993a; Glud et al., 2000), como se muestra en la reacción :



con la que se expresa la estequiometría del proceso de sulfatorreducción. Sin embargo, en los sistemas estudiados, esta relación no se cumple debido a los altos valores de los flujos de sulfuros. Esta descompensación se puede deber a distintas causas: En primer lugar, puede ocurrir que el aumento de la alcalinidad promueva la precipitación de carbonato cálcico y que la alcalinidad apenas se vea afectada por la liberación de protones. Esta hipótesis esta reforzada por la figura 6.6. que muestra el perfil del grado de saturación de la calcita en la estación E1, donde se comprueba que hay un aumento de la sobresaturación con la profundidad, alcanzando valores del 50% a los 8 cm. En segundo lugar, la acidificación del sedimento puede promover la disolución de sulfuros metálicos, que junto con los sulfuros liberados al agua intersticial por los procesos de degradación, pueden difundirse hacia el agua sobrenadante. Parte de estos sulfuros, se oxidaran aeróbicamente en la parte superior del sedimento, con el consiguiente consumo de protones. Otro factor a tener en consideración es la posibilidad de que se obtenga CH_4 como producto de la degradación de la materia orgánica, en lugar de CO_2 .

Únicamente se detectaron sulfuros disueltos en la columna de agua en P4 (Fig. 6.2.). En esta estación se produce difusión de sulfuro al agua sobrenadante durante todo el día, especialmente durante las primeras horas de la mañana, en las que se detectaron concentraciones superiores a 2 mM a profundidades de 2.90 m. Los sulfuros disminuyen hacia la superficie del agua como consecuencia de su oxidación aeróbica. No se debe descartar que parte de estos sulfuros hayan sido oxidados anaeróbicamente, como ocurre en algunos lugares con una concentración escasa o nula de oxígeno en sus aguas

como el Mar Negro (Millero, 1991a) y la bahía de Chesapeake (Millero, 1991b), donde gran parte del sulfuro disuelto en el agua sobrenadante era oxidado por óxidos de hierro y manganeso.

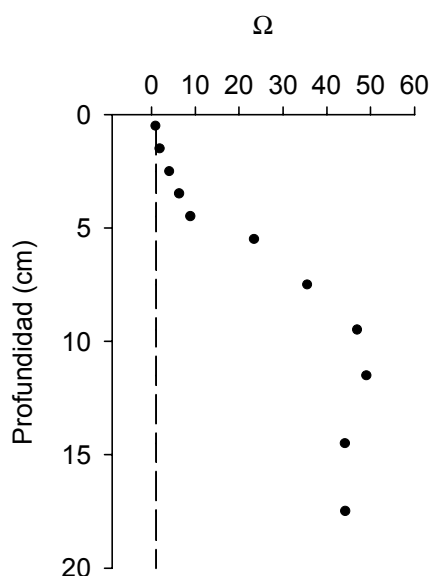


Figura 6.6. Variación del grado de saturación de la calcita (Ω) con la profundidad en el agua intersticial en la estación E1 de Palmones.

El pH, OD, alcalinidad y CID en el estero que se muestreó en la bahía de Cádiz, presentan las mismas tendencias generales (Fig. 6.7. y 6.8.) que se obtuvieron en los muestreos realizados en Palmones. Un hecho a destacar, es la abundante presencia de algas en el fondo de la salina, que dio lugar a unos gradientes de OD y pH mucho menos acusados. Así, en las horas de mayor iluminación, los valores del porcentaje de saturación fueron superiores al 100% y de pH, en torno a 8.24, en el agua del fondo. Se aprecia cómo a primeras horas de la mañana el porcentaje de saturación se hace prácticamente uniforme en la columna de agua.

En cuanto a la temperatura, presenta unas claras variaciones diarias en los tres muestreos, con valores menores durante la noche (Fig. 6.2., 6.4. y 6.7.). La mayor diferencia se produce en P5, donde hay una variación de 10 °C entre las 2 de la tarde y las 6 de la mañana del día siguiente. En la tabla 6.2. se muestran los valores medios máximos y mínimos de la temperatura y salinidad de los tres muestreos. En ella se

comprueba, que en líneas generales, la temperatura permanece prácticamente constante en la columna de agua, con una variación máxima entre la superficie y el fondo de 0.3 °C en ES y P5. En cuanto a la salinidad, el comportamiento de ésta en ES y en P4 y P5 es muy distinto. Los valores medidos en ES son muy altos, debido a su confinamiento y a que sólo recibe

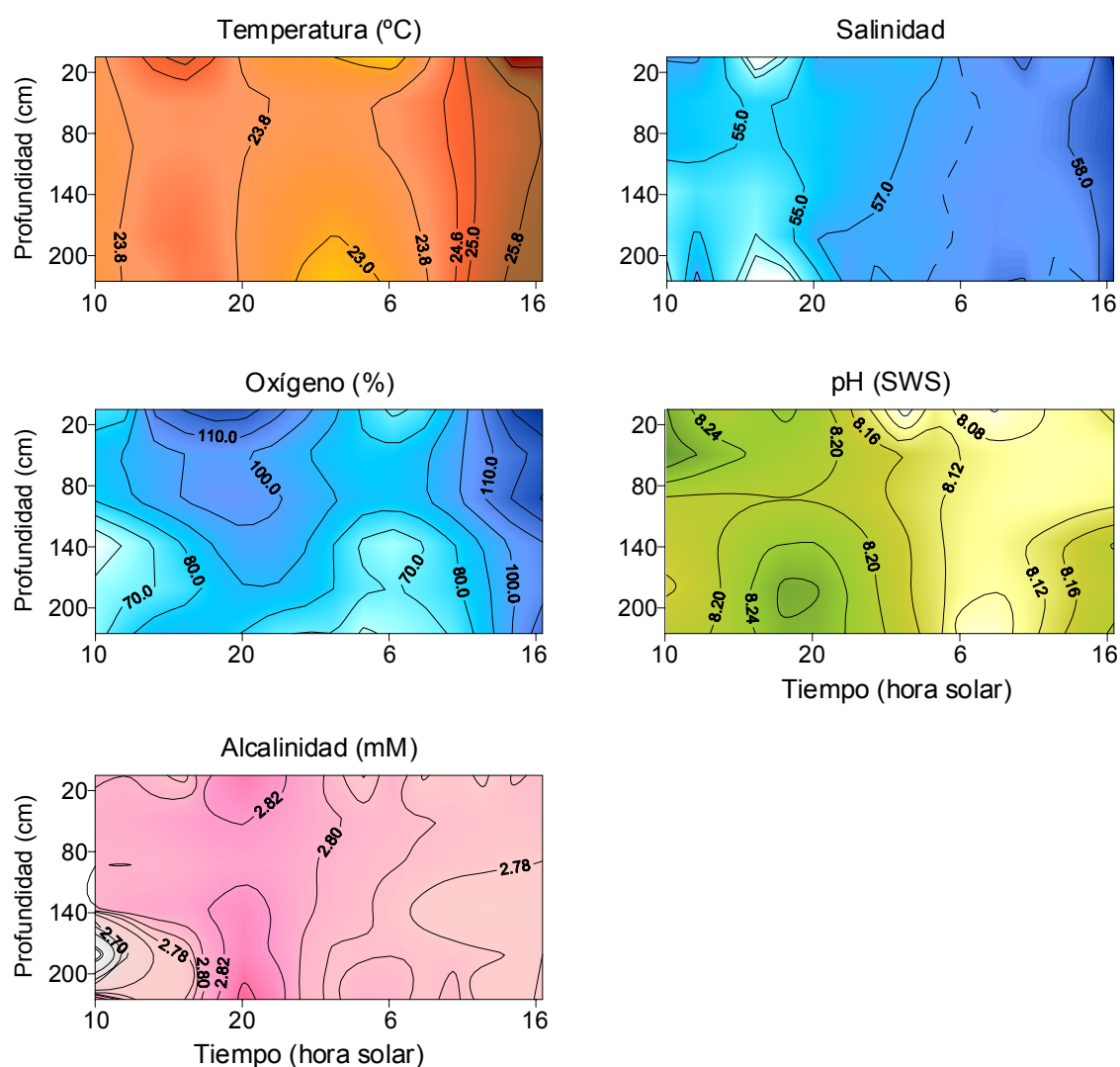


Figura 6.7. Variaciones diarias de la temperatura, salinidad, % de saturación de oxígeno, pH y alcalinidad total en la columna de agua en el muestreo realizado en el estero (ES) de la bahía de Cádiz en julio de 1997.

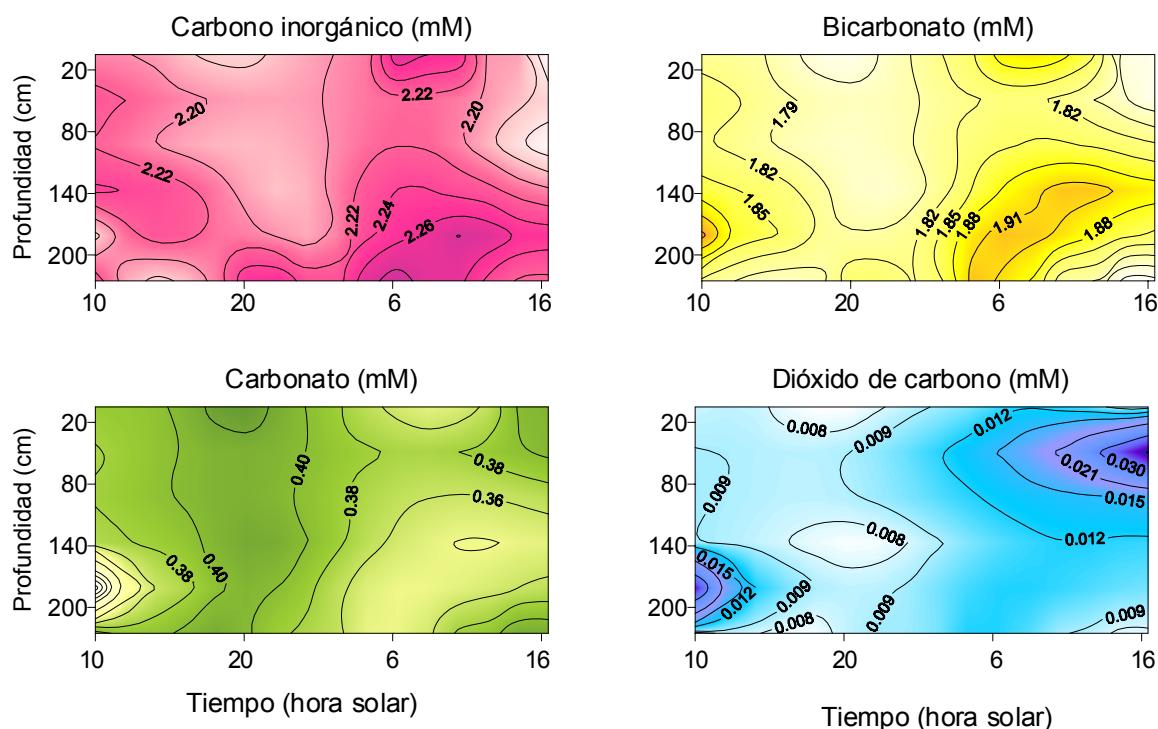


Figura 6.8. Variaciones diarias de las concentraciones de carbono inorgánico, bicarbonato, carbonato, y dióxido de carbono en la columna de agua en el muestreo realizado en el estero (ES) de la bahía de Cádiz en julio de 1997.

Tabla 6.2. Intervalo de variación a lo largo del día y gradientes verticales medios de la temperatura y salinidad en la columna de agua en las tres estaciones estudiadas.

Estación	t (°C)	Salinidad	Δt	Δ Salinidad
ES	24.0 – 24.3	55.69 – 56.46	0.3	0.66
P4	26.9 – 27.1	24.02- 30.06	0.1	6.58
P5	26.2 – 26.5	33.70 – 34.14	0.3	0.27

agua salada procedente del caño de Sancti Petri cuando la marea supera un determinado coeficiente. En Palmones, sin embargo, la salinidad es bastante más pequeña, al ser una zona estuárica. En lo que respecta a la salinidad, mientras que en el estero y en P5 apenas hay variaciones con la profundidad, en P4 hay un claro aumento de 6.58 unidades. En esta última estación se aprecia una cierta estratificación de la masa de agua, con unas capas de agua superficiales con salinidades más pequeñas (Fig. 6.2.). Estos menores valores en superficie en P4, se deben al continuo aporte de agua dulce, que recibía esta zona procedente de la presa en la fecha en la que fue realizado el

muestreo. En el estero, la salinidad alcanza valores superiores a 50, que van aumentando a lo largo del tiempo, como consecuencia de su alto índice de evaporación.

De las dos zonas estudiadas, sólo se han realizado estudios circadianos con anterioridad en el estero (Forja et al., 1990), en el que se llevaron a cabo medidas en primavera y verano de 1985. En verano detectaron grandes variaciones de la concentración de oxígeno en la columna de agua, que llega a desaparecer en el agua del fondo durante las primeras horas de la mañana. Sin embargo, en el muestreo realizado en el verano de 1997, el oxígeno no presenta unas variaciones tan acusadas y alcanza unos valores considerablemente altos en el fondo, debido a la presencia de algas y la existencia de una menor biomasa de peces cultivados. En ambos muestreos, los valores de salinidad encontrados son muy altos, en torno a 50; sin embargo, en el realizado por Forja et al. (1990) en 1985, se detectó una cierta estratificación de las masas de agua con un incremento de 2.5 unidades en 2.5 m de profundidad. Por el contrario, en el estudio realizado en 1997 no se aprecia estratificación (Fig. 6.7.), la salinidad permanece prácticamente constante a lo largo de la columna de agua y experimenta un aumento a lo largo del tiempo, que llega a alcanzar valores superiores a 58 al final del muestreo.

En la figura 6.9. se muestran los gradientes más acusados de CID y OD que se producen durante el día y la noche en la columna de agua. En Palmones, las figuras corresponden a las 6 de la tarde y a las 6 de la mañana (hora solar), por lo que existe un claro desplazamiento de los gradientes respecto de las horas de mayor iluminación y oscuridad. En ES, debido a que la pérdida de algunas de las muestras tomadas no permiten una mayor definición, los gradientes corresponden a valores medios de las concentraciones entre las 4 y 7 de la tarde y entre las 4 y las 8 de la madrugada (hora solar). En líneas generales, en los tres estudios realizados se distinguen dos capas en la columna de agua, una superior, de aproximadamente 1 – 1.5 m de profundidad, en la que tienen gran importancia los procesos de fotosíntesis y respiración y una más profunda más influida por los procesos de degradación de la materia orgánica en el sedimento. Se aprecia una clara difusión de OD desde la superficie del agua hacia el fondo, especialmente durante las horas de luz, en las que hay una elevada concentración en superficie (200 – 350 μM) debido a la alta actividad fotosintética. En las horas de oscuridad, se produce un importante consumo de OD, que da lugar a una considerable disminución en el contenido de este gas en superficie (53 – 170 μM) y a unos gradientes

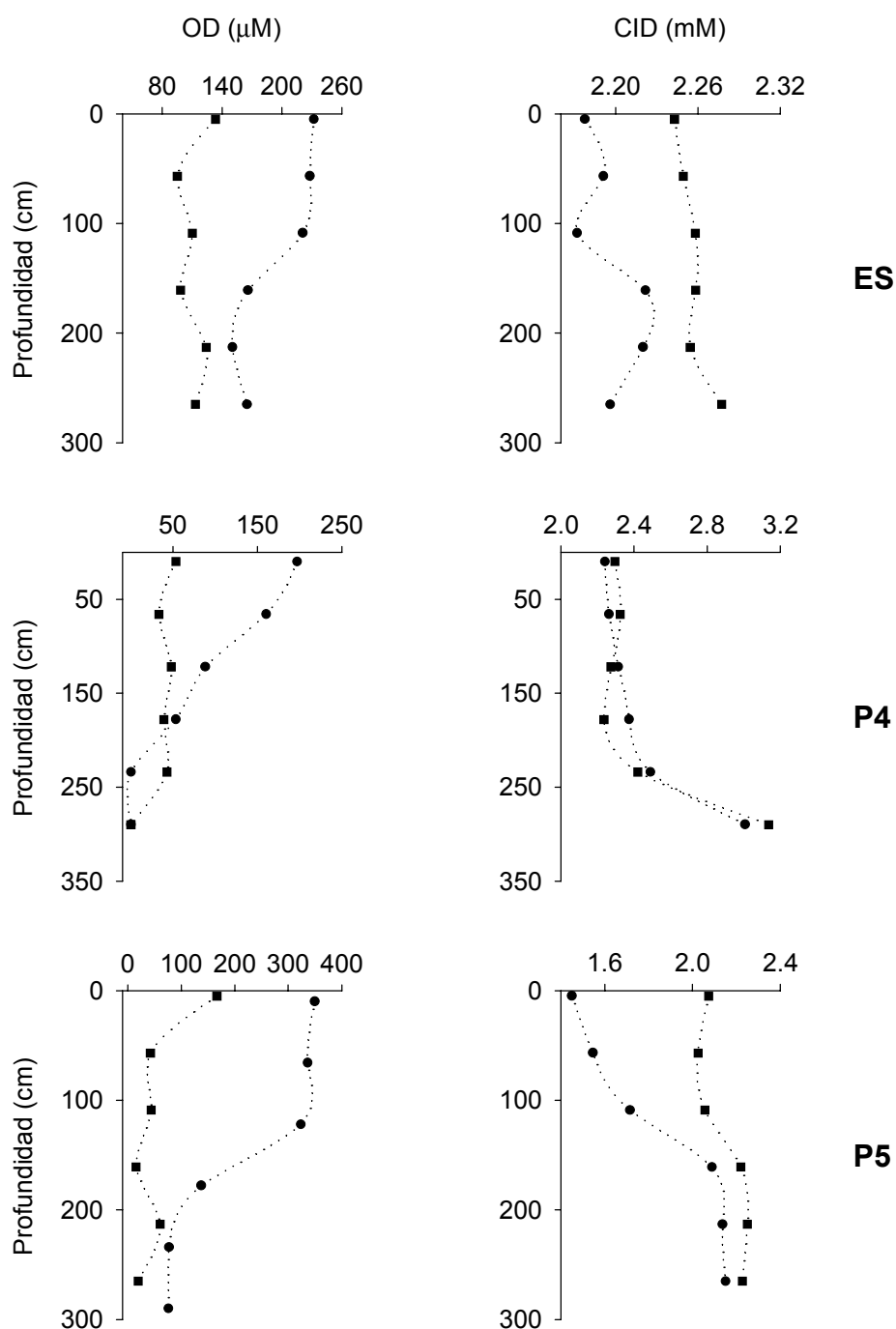


Figura 6.9. Gradientes máximos de oxígeno y carbono inorgánico disuelto medidos en la columna de agua en los tres muestreos realizados (ES, P4 y P5). El círculo (•) indica el gradiente máximo en las horas de sol y el cuadrado (■) el gradiente máximo durante la noche.

menos acusados debido a la acción conjunta de la respiración de las algas, la descomposición bacteriana y la respiración de invertebrados bentónicos (Kester, 1975). En las figuras (6.3., 6.5. y 6.8.) se aprecia cómo a lo largo del día se produce una liberación de CID desde el sedimento hacia el agua sobrenadante, y como éste se difunde a la columna de agua. Por la noche, el gradiente de CID es menos acusado debido a la liberación de CO_2 en la capa más superficial de agua. En el estero, debido a la presencia de una importante cantidad de algas en el fondo, durante el día se libera oxígeno y se consume CID, mientras que por la noche se produce el proceso contrario en el agua más profunda, de ahí que los perfiles sean menos acusados que los obtenidos en el estuario del Palmones.

Si se considera, en una aproximación grosera, que la difusión es el único mecanismo de transporte que se da en la columna de agua, se puede hacer una estimación de los “flujos difusivos” de carbono inorgánico y oxígeno disuelto desde el sedimento hacia el agua sobrenadante (CID) y viceversa (OD). El flujo se puede obtener a partir de la primera ley de Fick, de modo análogo a como se hace para el cálculo de los flujos difusivos en el agua intersticial del sedimento. El valor de la porosidad en este caso es 1 y los coeficientes de difusión utilizados fueron los propuestos por Li y Gregory (1974) para el HCO_3^- y el de Broecker y Peng (1974) para el oxígeno. Los gradientes de concentración considerados fueron los máximos obtenidos durante el día (Fig. 6.9.) y los flujos se calcularon para las profundidades máximas (225 cm en ES, 290 cm en P4 y 265 cm en P5) a partir de ajustes lineales o exponenciales. En la tabla 6.3. se muestran los “flujos difusivos” estimados en los tres muestreos. Los flujos difusivos estimados son pequeños, debido a que realmente existen, además de la difusión, otros mecanismos de transporte que no se han considerado. Los flujos más elevados se producen en P4 al igual que los flujos bentónicos. En ES el flujo difusivo se estimó a partir del ajuste de los tres últimos puntos a una exponencial decreciente, y se obtuvo un valor negativo como consecuencia de la incorporación de CO_2 de las algas del fondo. A partir del cociente de estos flujos estimados de CID/OD (CQR), puede obtenerse un índice del tipo de degradación que experimenta la materia orgánica (Fig. 6.10.). En el estero, la vía de degradación es claramente aeróbica, con valores inferiores a 1 a lo largo de la columna de agua, mientras que en los dos muestreos realizados en Palmones, hay un claro aumento del índice CQR con la profundidad, que alcanza un valor de 10 y 4 en el agua del fondo respectivamente. Por tanto, en los meses en que se realizaron estos muestreos la mayor parte de la materia orgánica es degradada anaeróbicamente, fundamentalmente

utilizando el sulfato como aceptor de electrones, como se vio anteriormente por los altos niveles de sulfuros disueltos.

Tabla 6.3. “Flujos difusivos” de CID (F^*_{CID}) y OD (F^*_{OD}) estimados en la columna de agua (expresados en $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

Zona	F^*_{CID}	F^*_{OD}
ES	-0.03*	0.008
P4	0.146	0.015
P5	0.032	0.009

•Calculado a partir de los tres últimos datos. El signo negativo indica que la difusión se produce hacia el sedimento.

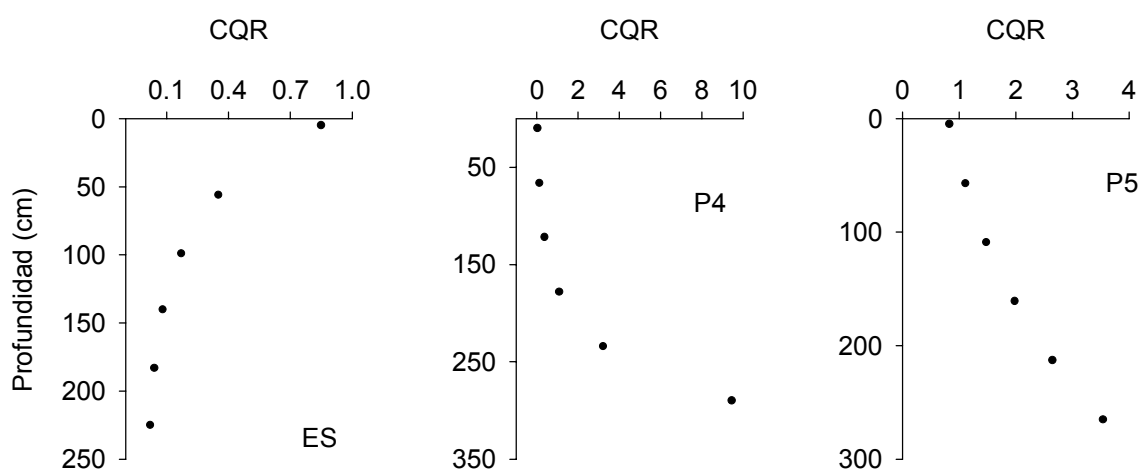


Figura 6.10. Variación del CQR en la columna de agua en los tres muestreos realizados

6.2.2. Comportamiento del carbono inorgánico disuelto en estuarios

Se ha estudiado el comportamiento del CID y sus distintas especies en los estuarios del Guadalquivir, Palmones, Oka y Saja- Besaya. En los ríos Odiel y Asón no se pudo

realizar este tipo de estudio, debido a que las estaciones seleccionadas estaban sometidas a unas salinidades muy próximas. A pesar de que en los sistemas estudiados existen una misma tendencia general: el pH aumenta con la salinidad y la alcalinidad presenta un comportamiento conservativo, cada uno de ellos presenta unas características propias que lo diferencia de los demás. El número de estaciones coincide con el de aquellas en las que se midieron los flujos bentónicos, salvo en el estuario del Oka en el que se han considerado seis estaciones entre la desembocadura y la estación UR3 (ver figura 2.3.).

a) Estuario del Guadalquivir

El río Guadalquivir se caracteriza por poseer concentraciones de carbono inorgánico disuelto muy elevadas, que llegan a ser incluso superiores a 6 mM a salinidades bajas (<3). Estos valores, superiores a la concentración media de carbono inorgánico disuelto en el mar ~ 2.3 mM, se han encontrado en otros estuarios afectados por una fuerte actividad humana, como el de San Antonio (Benoit et al., 1994), el del Sena (Roy et al., 1999) y el Scheldt (Abril et al., 2000).

En la figura 6.11. se muestra la evolución del oxígeno disuelto, pH y carbono inorgánico a lo largo del estuario del Guadalquivir en dos situaciones de marea distintas (decreciente y creciente) en un muestreo realizado el 20/05/98. Se observa, que la concentración de CID disminuye a lo largo del gradiente de salinidad de forma lineal durante el muestreo realizado en pleamar. El pH, por el contrario, aumenta hacia el mar y presenta valores comprendidos entre 7.7 y 8.2.

La concentración de oxígeno disuelto aumenta con la salinidad, de manera que en las zonas donde hay exceso de CID, y por tanto de $p\text{CO}_2$ (Fig. 6.11.), hay una disminución de la concentración de oxígeno disuelto y de pH. Este comportamiento ha sido encontrado por Abril et al. (2000) en 5 afluentes del estuario del Scheldt, y este exceso de CO_2 (hasta un 60%) a la participación del oxígeno en los procesos de degradación de la materia orgánica.

Uno de los principales afluentes del Guadalquivir es el río Guadiamar, cuya confluencia está próxima a la estación GL6 (Fig. 2.1.). Éste está altamente contaminado,

especialmente debido al vertido de residuos tóxicos procedentes de la empresa minera Boliden. Dicho río presenta unos valores de pH y CID muy elevados (Tabla 6.4), que varían poco con el tiempo.

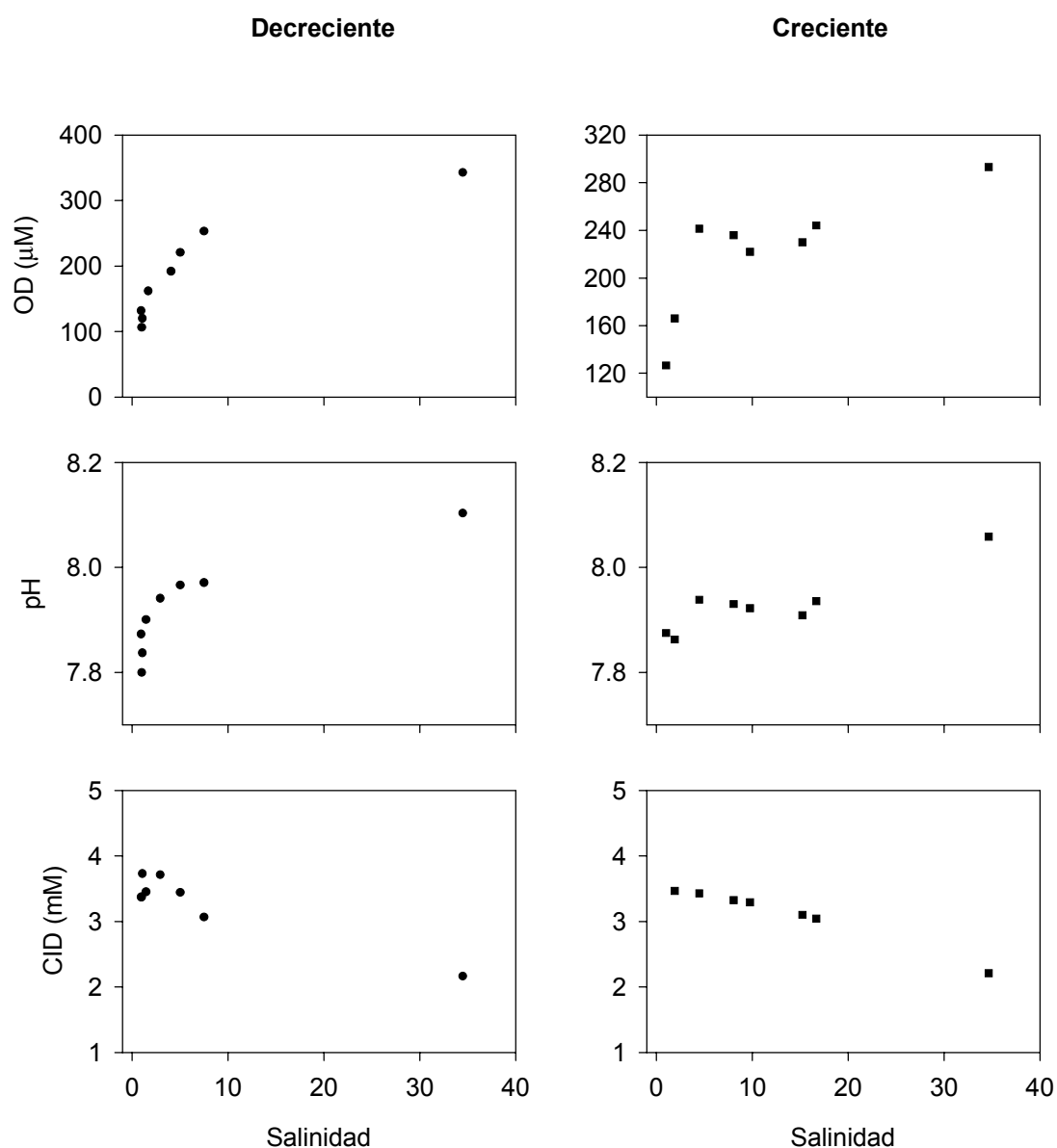


Figura 6.11. Evolución del oxígeno disuelto, pH y carbono inorgánico disuelto a lo largo del gradiente de salinidad en el estuario del Guadalquivir en dos situaciones de marea distintas, en decreciente (•) y en creciente (■). Los datos corresponden al muestreo del 20/05/98.

Tabla 6.4. Valores de pH, de la concentración de carbono inorgánico disuelto y sus diferentes especies en los muestreos realizados en los años 1998 y 1999 en el río Guadiamar. Los datos son valores medios de muestras superficiales tomadas a lo largo del río.

Muestreo	Salinidad	pH	CID (mM)	HCO ₃ ⁻ (mM)	CO ₃ ²⁻ (mM)	CO ₂ (mM)
28/07/98	1.551±0.102	7.94±0.04	5.56±0.14	5.31±0.14	0.84±0.91	0.07±0.05
21/08/98	2.305±0.640	7.92±0.07	5.84±0.39	5.57±0.37	0.20±0.03	0.07±0.01
22/09/98	5.163±0.743	7.85±0.04	6.09±0.21	5.88±0.21	0.15±0.02	0.09±0.01
16/12/98	5.536±0.463	8.04±0.07	6.01±0.07	5.69±0.86	0.24±0.09	0.06±0.02
27/01/99	3.317±0.988	8.09±0.17	3.99±0.49	3.77±0.49	0.15±0.05	0.04±0.03

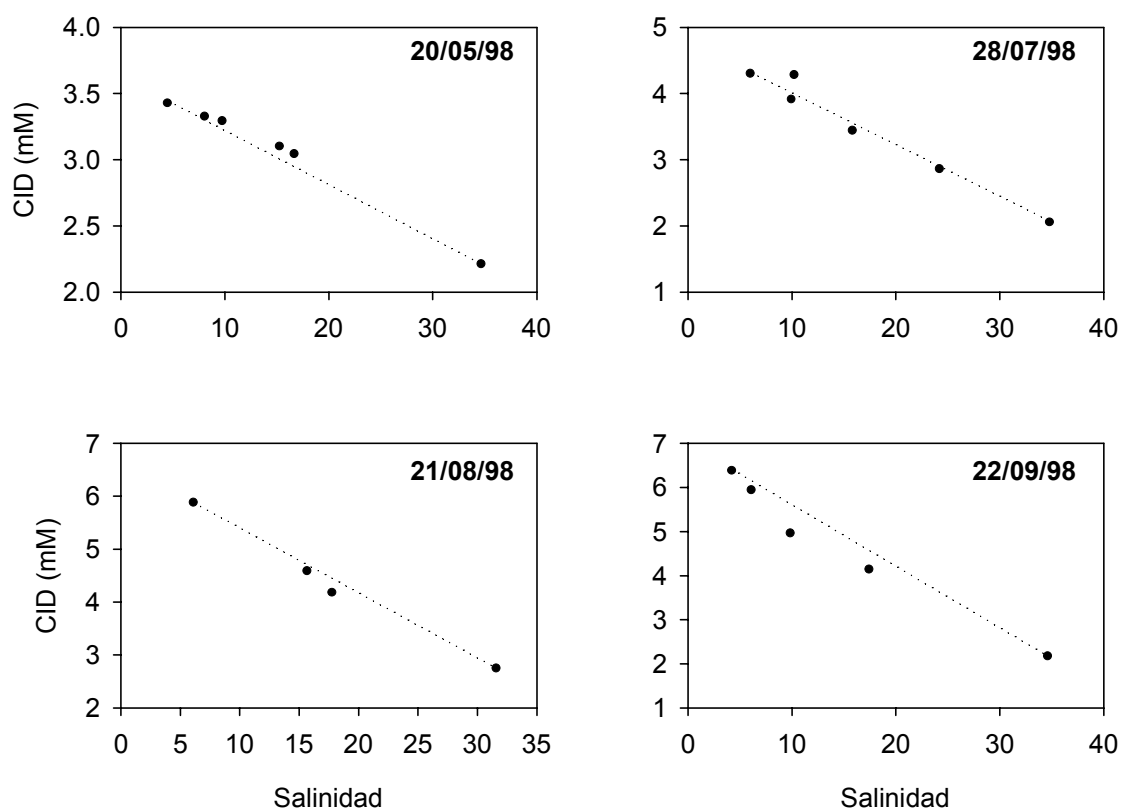


Figura 6.12. Variación de la concentración del carbono inorgánico disuelto a lo largo del gradiente de salinidad en diferentes muestreos. La línea discontinua representa la línea de dilución teórica (Liss, 1976). Se observa que en todos ellos el CID presenta un comportamiento prácticamente conservativo.

Debido al aporte de agua del Guadiamar, que presenta una concentración de carbono inorgánico sustancialmente distinta a la del Guadalquivir, el método reactante sólo se puede aplicar en éste último río entre las estaciones GL1 y GL6. En los distintos

muestreos realizados se ha comprobado que el CID presenta un comportamiento prácticamente conservativo (Fig. 6.12). Aunque el carbono inorgánico presente un comportamiento conservativo, se aprecia una interconversión entre las distintas especies motivada por la evolución del pH (Fig. 6.13.), de manera que su incremento al aproximarse al mar, provoca un aumento de la concentración de carbonato, paralelo a una disminución de la concentración de bicarbonato y dióxido de carbono.

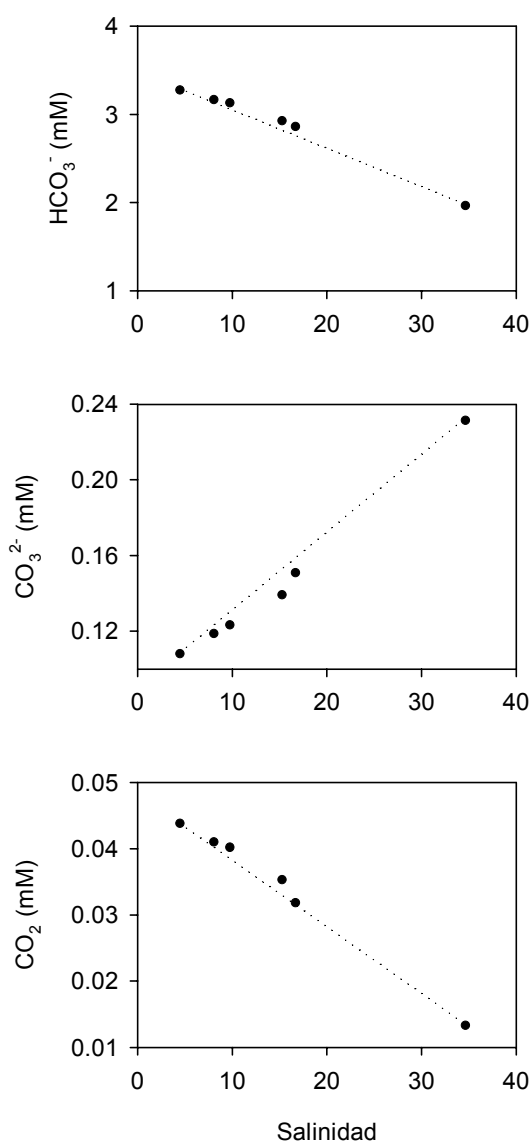


Figura 6.13. Variación de la concentración de bicarbonato, carbonato y dióxido de carbono con el gradiente de salinidad en el muestreo realizado el 20/05/98. La línea discontinua representa la línea de dilución teórica (Liss, 1976).

b) Estuario del Palmones

En el estuario del río Palmones los valores de pH y CID medidos están dentro de los límites típicos encontrados en los sistemas estuáricos, donde el pH puede variar entre 7.5 y 9 (Olausson, 1980) y el CID entre 0.96 y 2.3 mM (Olausson, 1980; Millero y Sohn, 1992).

En la figura 6.14., se muestra la evolución del pH, alcalinidad total (A_T), CID, OD y de las distintas especies del carbono inorgánico con la salinidad. Al igual que en otros muchos estuarios (Golfo Spencer, Smith y Veeh, (1989); estuarios de los ríos Satilla, Altamaha y Savannah, Cai et al., 1998; estuario del Tweed, Howland, et al., (2000), estuario del Amazonas, Ternon et al., (2000)), en el Palmones se produce un aumento del pH, alcalinidad total (A_T) y CID con la salinidad, que coincide con un incremento de la concentración de OD. La concentración de CO_2 es más alta a salinidades bajas, donde se dan los valores más pequeños de OD, como ocurre en el estuario del Guadalquivir.

La alcalinidad tiene un claro comportamiento conservativo, mientras que por el contrario, el CID presenta una ganancia, que a la salinidad de 24 es de un 16% respecto a la concentración medida en la estación de carácter más fluvial ($S= 8.3$). Paralelamente a este aumento en la concentración de CID, el OD sufre una pérdida de un 9.3 %. Estas ganancias y pérdidas revelan la importancia de la degradación de la materia orgánica en esta zona del estuario, tanto por vías aerobias como anaerobias. De hecho, en la estación E2 se alcanza un flujo bentónico de CID de $384 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, que es alto si se compara con los de otras zonas costeras (Tabla 5.5.).

c) Estuario del Oka

El estuario del río Oka presenta un comportamiento atípico, en el que el CID y todas sus especies presentan una relación lineal con la salinidad (Fig. 6.15.). En la tabla 6.5. se muestran los ajustes lineales obtenidos. Generalmente, los estuarios en los que el CID tiene un comportamiento conservativo, sus especies mayoritarias (HCO_3^- y CO_3^{2-}) suelen presentar ganancias o pérdidas, en función de las variaciones de pH que se registran a lo largo del gradiente longitudinal de salinidad.

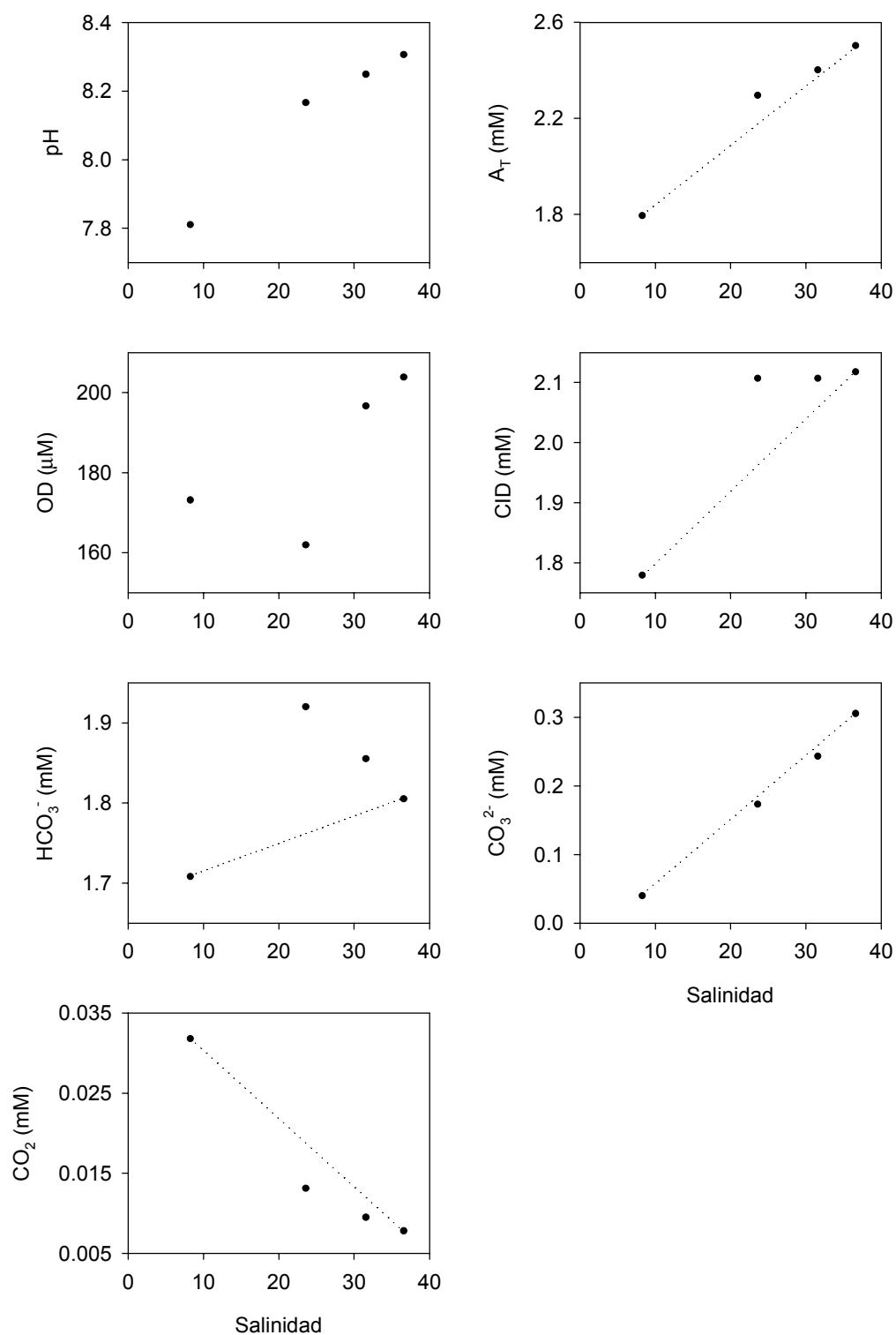


Figura 6.14. Evolución del pH, alcalinidad total, oxígeno disuelto, concentración de carbono inorgánico, bicarbonato, carbonato y dióxido de carbono a lo largo del gradiente de salinidad del estuario del Palmones. La línea discontinua representa la línea de dilución teórica (Liss, 1976).

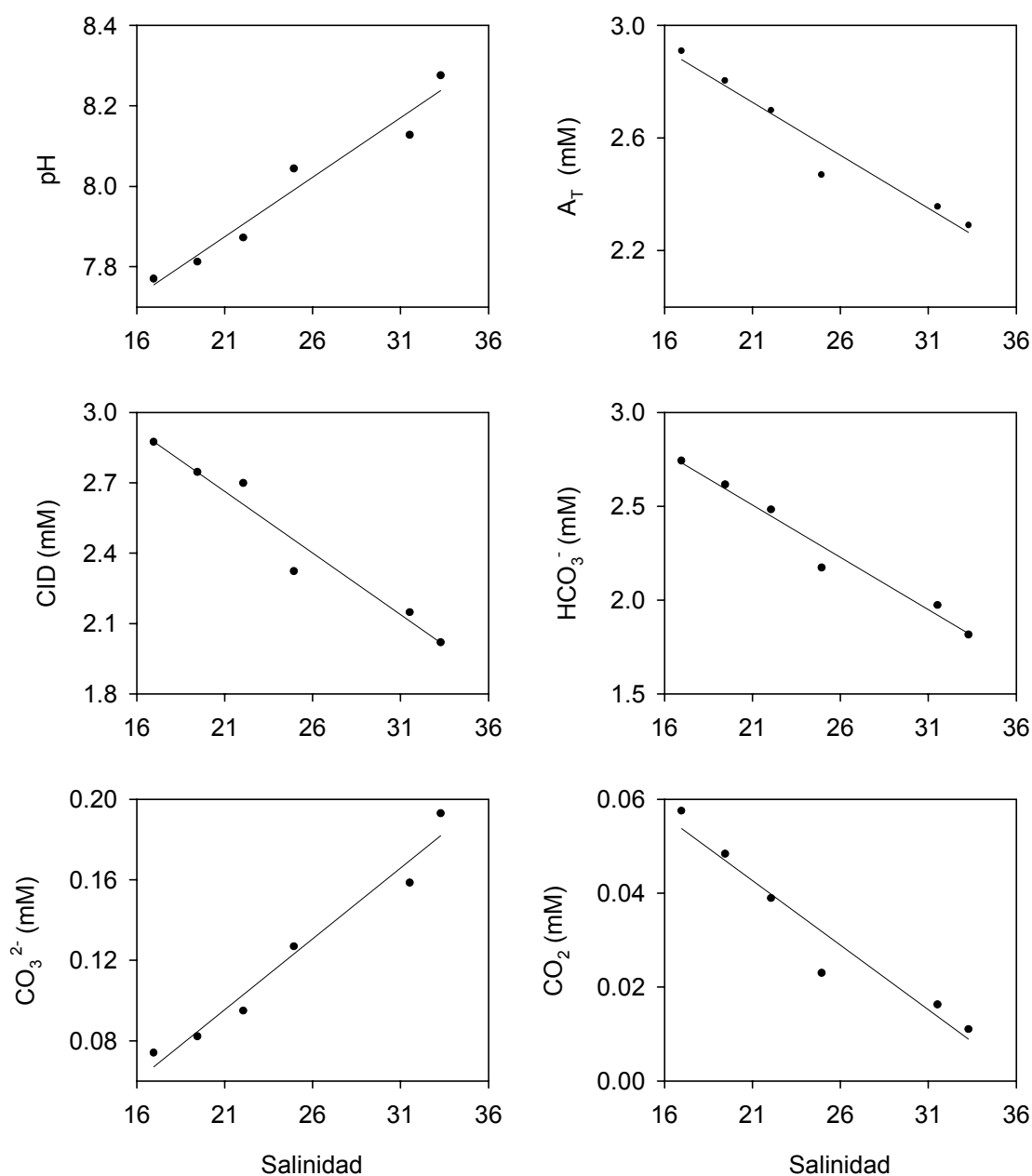


Figura 6.15. Evolución del pH, alcalinidad total, concentración de carbono inorgánico, bicarbonato, carbonato y dióxido de carbono a lo largo del gradiente de salinidad del estuario del Oka.

La concentración de CID y de la alcalinidad disminuye con la salinidad, al igual que ocurre en el Guadalquivir y en otros estuarios del Mar del Norte (Brasse et al., 1999) y de Bélgica y Alemania (Borges y Frankignoulle, 1999). La diferencia de concentración entre la estación más fluvial ($S=16$) y la más marina ($S=33.3$) es considerable, aproximadamente de 1 y 0.6 mM respectivamente para el CID y la A_T .

Tabla 6.5. Relación lineal del pH, A_T , CID y las distintas especies del carbónico con la salinidad. Se muestra el coeficiente de correlación (r^2) obtenido en el ajuste.

Especie	Relación con la salinidad	r^2
pH	$\text{pH} = 7.252 + 0.030 S$	0.953
A_T (mM)	$A_T = 3.517 - 0.038 S$	0.954
CID (mM)	$\text{CID} = 3.766 - 0.053 S$	0.956
HCO_3^- (mM)	$\text{HCO}_3^- = 3.679 - 0.056 S$	0.974
CO_3^{2-} (mM)	$\text{CO}_3^{2-} = -0.052 + 0.007 S$	0.966
CO_2 (mM)	$\text{CO}_2 = 0.104 - 0.003 S$	0.939

d) Estuario del Saja-Besaya

En el estuario del Saja-Besaya el carbono inorgánico disuelto presenta prácticamente un comportamiento conservativo a lo largo del estuario, con la salvedad de que se produce una ganancia en la fase disuelta en la estación SU4 ($S = 18.4$) (Fig. 6.16.). Dicha estación está situada en las inmediaciones del municipio de Torrelavega, donde hay importantes vertidos urbanos e industriales; entre estos últimos destaca la producción de carbonato sódico por parte de la fábrica de Solvay. Dicha materia orgánica será degradada en la columna de agua y en el sedimento, dando lugar a un importante aumento de CID en la columna de agua.

Al igual que en los estuarios del Guadalquivir y del Oka, el CID disminuye con la salinidad, concretamente en 0.4 mM para un intervalo de salinidad comprendido entre 11.4 y 34.8. Sin embargo, la alcalinidad aumenta en 0.2 mM. Este diferente comportamiento de la concentración del CID y la A_T con la salinidad, está regulado por el pH del medio, que presenta a salinidades medias (11 - 18) valores muy bajos, entre 6.9 y 7.1, que dan lugar a concentraciones de CO_2 próximas a 300 μM .

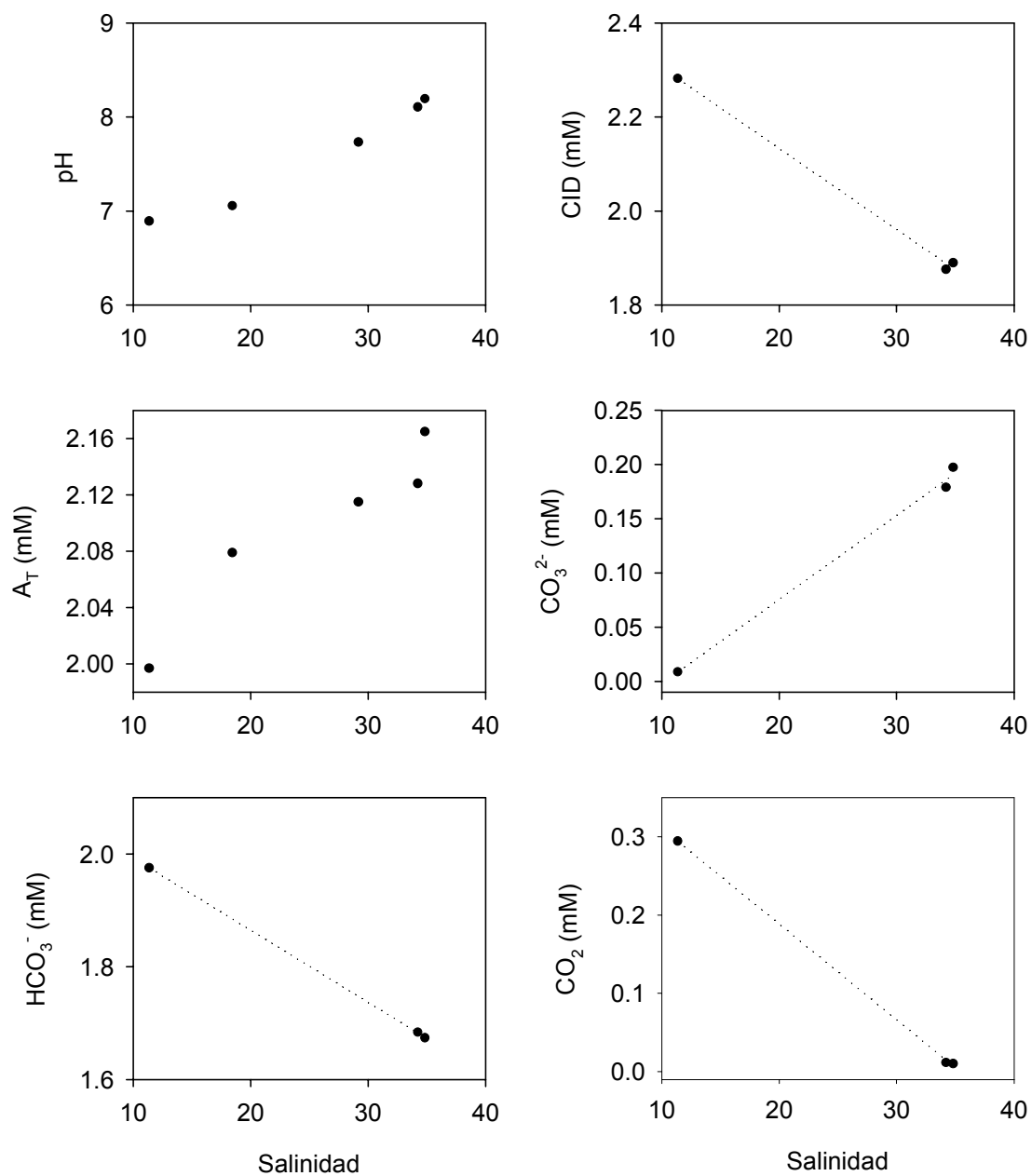


Figura 6.16. Evolución del pH, alcalinidad total, concentración de carbono inorgánico, bicarbonato, carbonato y dióxido de carbono a lo largo del gradiente de salinidad del estuario del Saja-Besaya. La línea discontinua representa la línea de dilución teórica (Liss, 1976).

6.2.3. Intercambio de carbono inorgánico disuelto con las mareas en sistemas costeros

El objetivo final del trabajo que se discute en este apartado es determinar el destino del CID que se intercambia con las mareas entre algunas de las zonas estudiadas y su entorno marino inmediato.

El establecer si esas zonas actúan como fuente o sumidero de CID requiere cuantificar las entradas que se producen en el sistema, si existen ríos tributarios en él, y el balance entre lo que exportan e importan en las distintas fases de marea.

Para ello es necesario medir la velocidad de transferencia del CID en distintos instantes de marea, durante un ciclo completo, a través de la sección que constituye la frontera del sistema. La medida de esta velocidad de transferencia requiere conocer en cada instante el área de esa sección, la concentración del CID del agua que fluye y la velocidad de corriente, según sea el régimen de flujo a través de esa sección y/o el tipo de mezcla estuárica. Estas dos últimas variables pueden cambiar considerablemente en sentido vertical. Por ese motivo, la velocidad de corriente y la concentración de CID se midieron a dos o tres profundidades dependiendo de las dimensiones del sistema estudiado, lo que permitió estimar el transporte a través de la sección total como suma del que atraviesa las dos o tres subsecciones consideradas. De estas subsecciones, sólo para la superior se admitió que su altura era dependiente del estado de la marea, mientras que la inferior – o inferiores – se consideraron en la zona situada por debajo del cero hidrográfico (bajamar escorada).

La velocidad de transferencia de carbono inorgánico disuelto (V_{CID}) se calculó por medio de la siguiente expresión:

$$V_{CID} = CID \cdot S \cdot v$$

donde V_{CID} es la velocidad de transferencia del CID a través de la una determinada subsección (mol s^{-1}), CID es la concentración de carbono inorgánico (mmol L^{-1}), S es el área de la subsección (m^2) y v la correspondiente velocidad instantánea de la corriente (m s^{-1}). Los valores de las secciones se han obtenido a partir de la siguiente expresión:

$$S = S_0 / 2 \quad (\text{Subsecciones media y de fondo})$$

$$S = h l + (h l_0)/2 \quad (\text{Subsección superficial})$$

donde S_0 es el área en bajamar escorada (m^2), h es la altura de la marea (m), l la anchura del cauce del río o caño (m) y l_0 la longitud de la zona inundable (m). Atendiendo a la batimetría de las zonas estudiadas, la sección obtenida para las zonas intermareales se ha aproximado a un triángulo que tiene por base a l_0 y por altura a h . Los valores de S_0 , l y l_0 estimados a partir de la cartografía disponible para los sistemas estudiados se indican en la tabla 6.6.

Tabla 6.6. Valores de la sección en bajamar escorada (S_0), de la anchura del cauce del río o del caño (l) y de la longitud de la parte inundable (l_0) de las distintas estaciones estudiadas.

Zona	Estación	l (m)	l_0 (m)	S_0 (m^2)
Guadalquivir				
	GL2	705	200	2721
	GL6	463	113	1472
Caño de Sancti Petri				
	La Carraca	150	--	910
	Gallineras	286	444	360
	Sancti Petri	367	83	1580

Las variaciones de la velocidad de corriente con el tiempo se han ajustado a funciones tipo seno $v = v_0 + a \sin (bt + c)$. Para ello, se han incluido en el ajuste los puntos de velocidad cero más cercanos al muestreo (pleamar o bajamar) obtenidos a partir del anuario de mareas o a través de las estimaciones de los modelos hidrodinámicos disponibles para algunas de las zonas estudiadas. Las velocidades de entrada y salida de CID en cada una de las subsecciones, durante semiciclos completos de marea, se obtuvieron a partir de las áreas comprendidas debajo de los segmentos que unen los valores experimentales de las velocidades de transferencia. Los valores negativos implican entrada de carbono inorgánico en el sistema desde el mar, y los positivos salida.

a) Estuario del Guadalquivir

Para el estudio del intercambio de CID con las mareas se tomaron muestras a lo largo de casi un ciclo de marea en las estaciones GL2 (26/01/99) y GL6 (27/01/99). En cada una de ellas se han realizado muestreos cada 30 minutos a tres profundidades (superficie, media y fondo), en los que se realizaron medidas de velocidad de corriente, salinidad, temperatura, pH y concentración de CID. El modelo para el cálculo de las velocidades de transferencia se estableció, por tanto, en base a tres subsecciones. Para la estimación de la sección superficial en cada instante de marea, se ajustaron las variaciones de las secciones obtenidas con el tiempo a una función sinusoidal (Fig. 6.17.), de manera que quedan descritas por las siguientes expresiones:

$$S(\text{GL2}) = 1313.0 - 683.0 \sin(0.528 t + 1022.0) \quad (r^2 > 0.999)$$

$$S(\text{GL6}) = 865.3 + 472.7 \sin(0.499 t + 0.588) \quad (r^2 = 0.997)$$

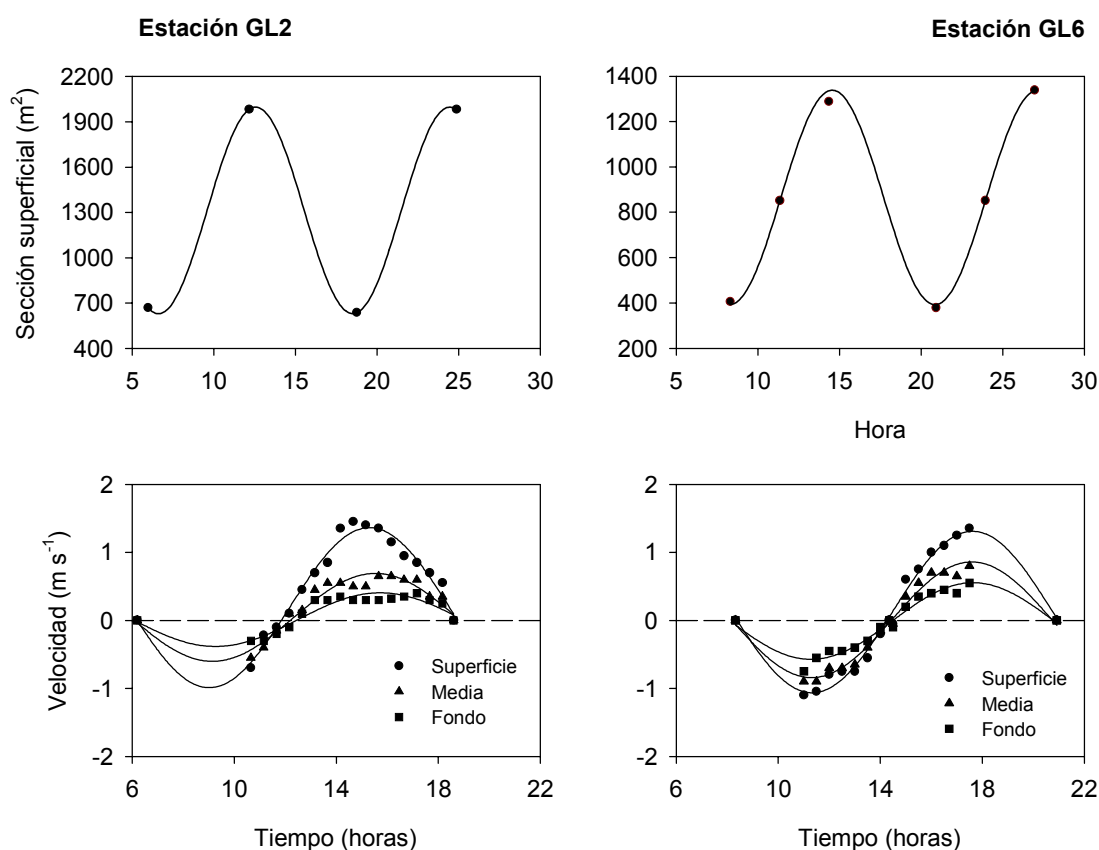


Figura 6.17. Variación del área de las subsecciones superficiales y de las velocidades de corriente con el instante de marea en las estaciones GL2 y GL6 (estuario del Guadalquivir).

Igualmente, las variaciones de la velocidad de corriente con el tiempo se ajustaron a funciones tipo seno (tabla 6.7.). En el ajuste se han incluido los puntos de velocidad cero más cercanos al muestreo (bajamar anterior y posterior) obtenidos a partir del anuario de mareas para el puerto de Bonanza. En las dos estaciones se ha tenido en cuenta el retraso de la marea. La figura 6.17. muestra la variación de la velocidad de corriente con el instante de marea en las tres profundidades estudiadas.

Tabla 6.7. Expresiones sinusoidales a las que se ajustan las velocidades (m s^{-1}) de las subsecciones superficiales, medio y fondo consideradas en las estaciones GL2 y GL6. Se incluyen los coeficientes de correlación obtenidos (r^2).

Estación	Profundidad	Velocidad (m s^{-1})	r^2
GL2	Superficie	$v = 0.188 - 1.176 \sin(0.500 t + 2.9411)$	0.985
	Media	$v = 0.044 - 0.646 \sin(0.492 t + 3.359)$	0.965
	Fondo	$v = 0.011 - 0.395 \sin(0.486 t + 3.352)$	0.944
GL6	Superficie	$v = 0.123 + 1.187 \sin(0.499 t - 0.944)$	0.986
	Media	$v = 0.009 - 0.851 \sin(0.500 t - 52.47)$	0.980
	Fondo	$v = -0.009 - 0.563 \sin(0.495 t - 7.154)$	0.964

La figura 6.18. muestra la evolución de las velocidades de transferencia de CID con el tiempo en las tres profundidades. Como se ha indicado, los valores negativos suponen una importación de carbono desde el mar y viceversa. En la figura, se observa cómo las velocidades superficiales en las dos estaciones son muy superiores a los de las otras subsecciones inferiores, especialmente en marea creciente. En la figura 6.19. se incluyen las entradas y salidas medias de carbono inorgánico para las tres subsecciones consideradas. Prácticamente en todos los casos, las velocidades de salida son mayores que las de entrada, salvo en la subsección media de GL6, debido a que en esta profundidad es donde hay mayores concentraciones de carbono inorgánico durante la marea creciente. En el balance neto en GL6 salen hacia la desembocadura 694 mol C s^{-1} y a través de GL2 se exporta CID hacia las zonas costeras próximas con un flujo medio de 840 mol s^{-1} . De estos datos se deduce que a lo largo de este tramo del río hay un

importante aporte de CID a la columna de agua, que en su mayoría puede deberse a los procesos de regeneración del carbono orgánico, tanto en el río como en las zonas de marismas colindantes.

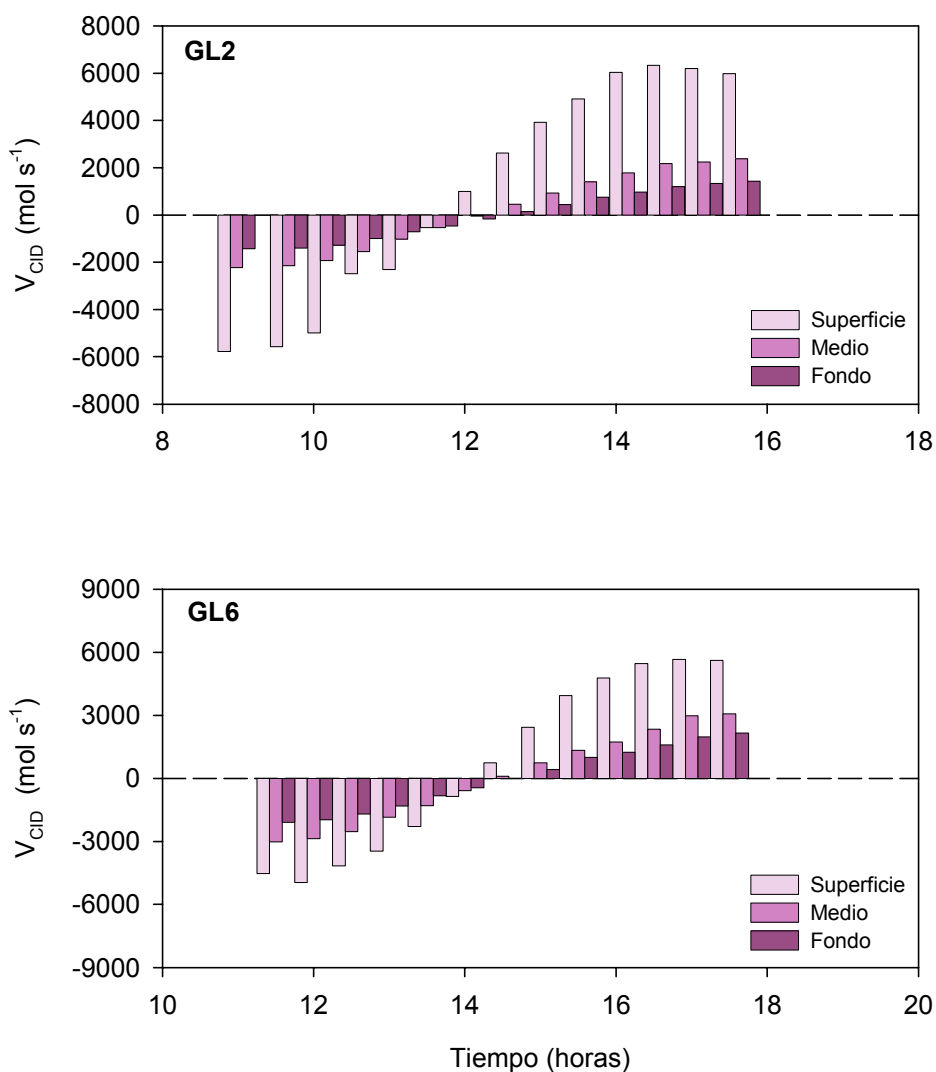


Figura 6.18. Variación de las velocidades de transferencia de carbono inorgánico disuelto (V_{CID}) (mol s^{-1}) a lo largo de un ciclo de marea a través de tres subsecciones (superficie, media y fondo) en las estaciones GL2 y GL6 del estuario del Guadalquivir.

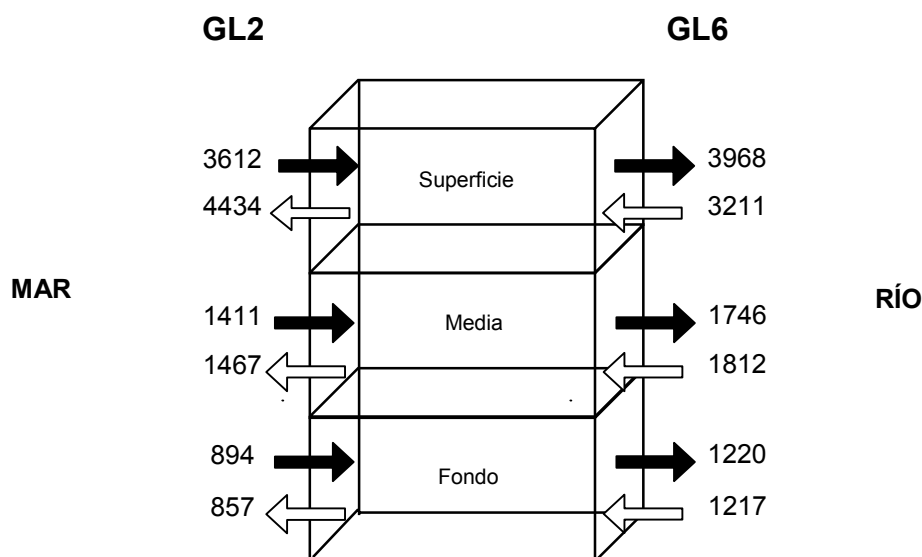


Figura 6.19. Entradas y salidas medias de CID (mol s^{-1}) durante los semiciclos de marea creciente y decreciente en las estaciones GL2 y GL6 del estuario del Guadalquivir.

b) Caño de Sancti Petri

En esta zona, en la que los aportes de agua dulce pueden considerarse despreciable en la época del año en que se realizaron los muestreos, se consideraron tres secciones para el cálculo del transporte de CID; dos situadas en los extremos del caño (La Carraca y Sancti Petri) y una en la parte central (a la altura del muelle de Gallineras, ver figura 2.2.)

Durante dos ciclos de marea completos se muestrearon, a intervalos de una hora, tres profundidades diferentes para la determinación de la concentración de CID. Las velocidades de corriente se registraron de manera continua. Las variaciones de éstas con el tiempo se ajustaron a funciones tipo seno (Fig. 6.20.); las expresiones obtenidas se muestran en la tabla 6.8. En el ajuste se han incluido los puntos de velocidad cero más cercanos al muestreo (bajamar anterior y posterior) obtenidos a partir del anuario de mareas para los puertos de Cádiz (para Sancti Petri y Gallineras) y La Carraca. En el poblado de Sancti Petri y en Gallineras se ha tenido en cuenta el retraso de la marea respecto al puerto de Cádiz (5 y 18 minutos respectivamente, O. Álvarez, comun. pers.).

Tabla 6.8. Expresiones sinusoidales a las que se ajustan las velocidades (m s^{-1}) de las subsecciones superficial, media y fondo consideradas en las estaciones situadas en el poblado de Sancti Petri, muelle de Gallineras y en la Carraca. Se incluyen los coeficientes de correlación obtenidos (r^2).

Zona	Profundidad	Velocidad (m s^{-1})	r^2
Sancti Petri	Superficie	$v = 0.009 + 0.319 \text{ sen } (0.498 t + 0.462)$	0.867
	Media	$v = 0.007 + 0.247 \text{ sen } (0.502 t + 0.376)$	0.880
	Fondo	$v = 0.004 + 0.169 \text{ sen } (0.501 t + 0.218)$	0.876
Gallineras	Superficie	$v = 0.024 - 0.456 \text{ sen } (0.500 t - 6.185)$	0.965
	Media	$v = 0.022 - 0.421 \text{ sen } (0.500 t - 6.165)$	0.966
	Fondo	$v = 0.020 - 0.387 \text{ sen } (0.500 t - 6.141)$	0.964
La Carraca	Superficie	$v = -0.0036 + 0.368 \text{ sen } (0.5320 t + 0.4733)$	0.941
	Media	$v = -0.0038 + 0.3667 \text{ sen } (0.532 + 0.4878)$	0.942
	Fondo	$v = -0.0036 + 0.3660 \text{ sen } (0.531 - 0.4491)$	0.939

Al igual que en el estuario del Guadalquivir, para la obtención de las velocidades de transferencia se han considerado tres subsecciones, dos inferiores de área constante e igual a la mitad de la que corresponde en bajamar escorada (Tabla 6.6.) y una superior, que varía con el tiempo y en la que se han considerado las zonas inundables. Para la estimación de la sección de la caja superficial en cada instante de marea, se ajustaron las secciones obtenidas a una función sinusoidal (Fig. 6.20.), de manera que quedan descritas por las expresiones mostradas en la tabla 6.9.

Tabla 6.9. Funciones a las que se ajustaron las secciones de las cajas superficiales (S_s) consideradas en las estaciones situadas en el poblado de Sancti Petri, muelle de Gallineras y en la Carraca. Se incluyen los coeficientes de correlación obtenidos (r^2).

Zona	Sección superficial	r^2
Poblado de Sancti Petri	$S_s = 820.5 + 679.2 \text{ sen } (0.550 t + 4.125)$	> 0.999
Gallineras	$S_s = 1033.0 + 525.5 \text{ sen } (0.494 t + 1.507)$	0.996
La Carraca	$S_s = 291.6 + 252.4 \text{ sen } (0.531 t - 0.572)$	> 0.999

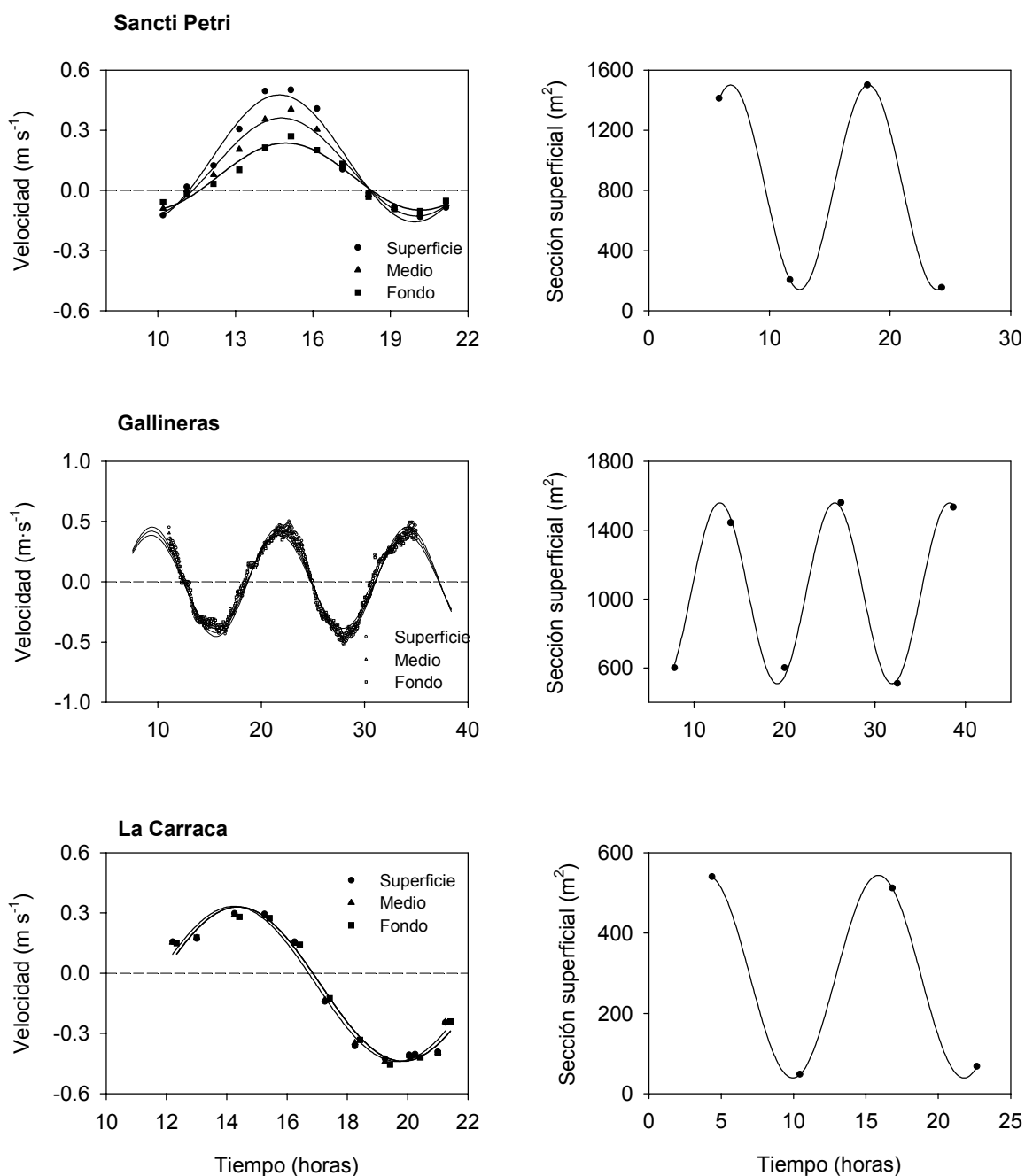


Figura 6.20. Variación del área de las subsecciones superficiales y las velocidades de corriente con el instante de marea en Sancti Petri, Gallineras y La Carraca.

A partir de este conjunto de datos experimentales se ha calculado la evolución del transporte de CID en los extremos del caño y en una zona intermedia (Gallineras). Un factor a tener en cuenta, es que las velocidades de corriente fueron medidas en el centro

del caño, donde alcanzan sus valores máximos, por lo que en esta estimación no se ha considerado el flujo de agua que hay en las zonas inundables colindantes al caño que hace que la velocidad media sea inferior, especialmente en Gallineras. Por tanto, las velocidades de transferencia obtenidas están sobrestimados, aunque lo están en ambos sentidos. En Gallineras, tanto la velocidad de corriente como las muestras fueron medidas en un lugar próximo al muelle en el que la profundidad es mayor que en su entorno, de ahí que la sección sea elevada (834.2 m^2).

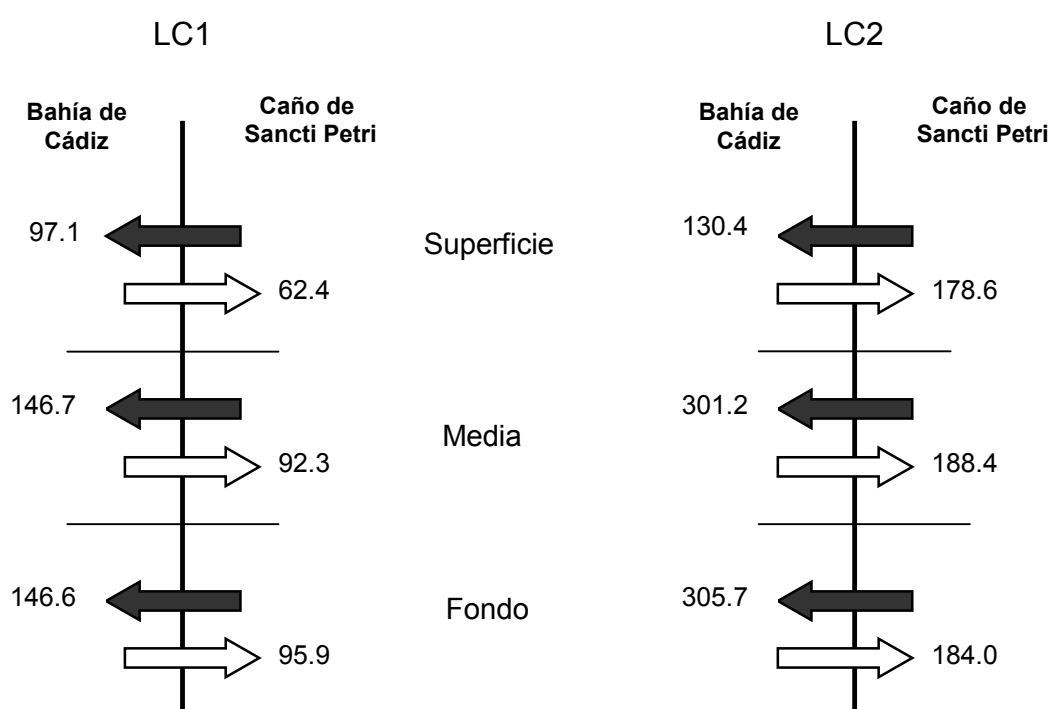


Figura 6.21. Valores medios de las velocidades de entrada y salida de CID (V_{CID}) (mol s^{-1}) durante los semiciclos de marea creciente y decreciente de distinta intensidad (LC1: 0.56 y LC2: 0.96) en La Carraca.

En La Carraca se ha estudiado la evolución del CID durante dos ciclos de marea distintos, uno el día 6/07/1999 (LC1) con un coeficiente de marea de 0.56, y otro el 13/07/1999 (LC2) con un coeficiente más alto (0.96). Los valores de las velocidades de transferencia obtenidas se muestran en la figura 6.21. en la que se aprecia la influencia del coeficiente de marea en los valores de V_{CID} . Las variaciones en las cantidades de carbono que se importan y se exportan dependen fundamentalmente del valor de la velocidad de corriente, ya que las concentraciones de CID fueron similares. La principal

diferencia encontrada entre los dos muestreos es que con un mayor coeficiente de marea se produce por la superficie la entrada de 48.16 mol s^{-1} , mientras que cuando el recorrido de la marea es menor, salen 34.76 mol s^{-1} ; esta diferencia se debe a que en el segundo caso entra una masa de agua mayor procedente del saco interno de la bahía de Cádiz. Sin embargo, el balance neto en los dos casos es muy parecido; en LC1 salen hacia el océano 140 mol s^{-1} y en LC2 186 mol s^{-1} .

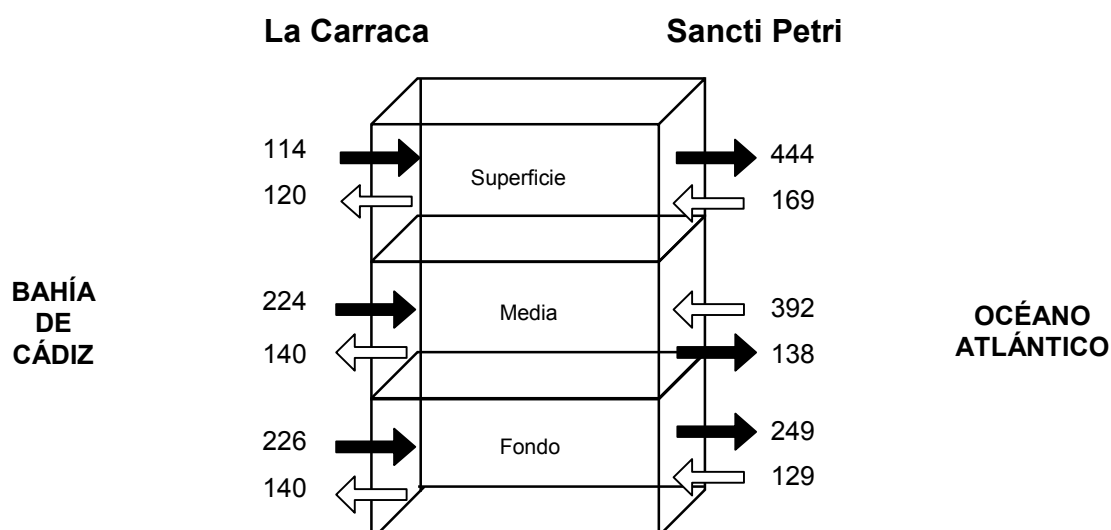


Figura 6.22. Entradas y salidas medias de CID (mol s^{-1}), durante los semiciclos de marea creciente y decreciente, a través de los dos extremos del caño de Sancti Petri (Sancti Petri y en La Carraca).

En la figura 6.22. se muestran los valores de entrada y salida de CID obtenidos con las mareas para cada profundidad en los dos extremos del caño de Sancti Petri. En este balance general, en La Carraca se han tenido en cuenta los valores medios de las velocidades de transferencia de los muestreos LC1 y LC2. En Sancti Petri, hay un transporte importante de CID hacia el interior del caño (670 mol s^{-1}); este valor es muy alto, y se debe a que el día en el que se realizó el muestreo (14/07/99) se dieron unas velocidades de corriente anormales, debido a las condiciones de viento reinantes, lo que provocó una entrada excepcional de masa de agua oceánica en el caño. Con la intención de obtener unas velocidades de transferencia más representativas para la zona, se procedió a estimar la velocidad de corriente para ese día a partir de un modelo de predicción de corriente (CANIO-SP) desarrollado por J. Vidal, del Dpto. de Física Aplicada de la Universidad de Cádiz. Dicho modelo, predice la velocidad de corriente en el caño de Sancti Petri considerando las principales componentes armónicas semidiurnas

(M_2 , S_2) y diurnas (O_1 , K_1). Los datos de velocidad obtenidos se aproximaron a una ecuación sinusoidal $V = 3.814 \cdot 10^{-2} + 679.2 \sin(0.550 t + 4.125)$. A partir de esta expresión de la velocidad media se estimó la velocidad a las tres profundidades estudiadas, obteniéndose las velocidades de transferencia de entrada y salida de CID mostrados en la figura 6.23., con los que se obtiene un flujo neto de entrada de $108 \text{ mol CID s}^{-1}$.

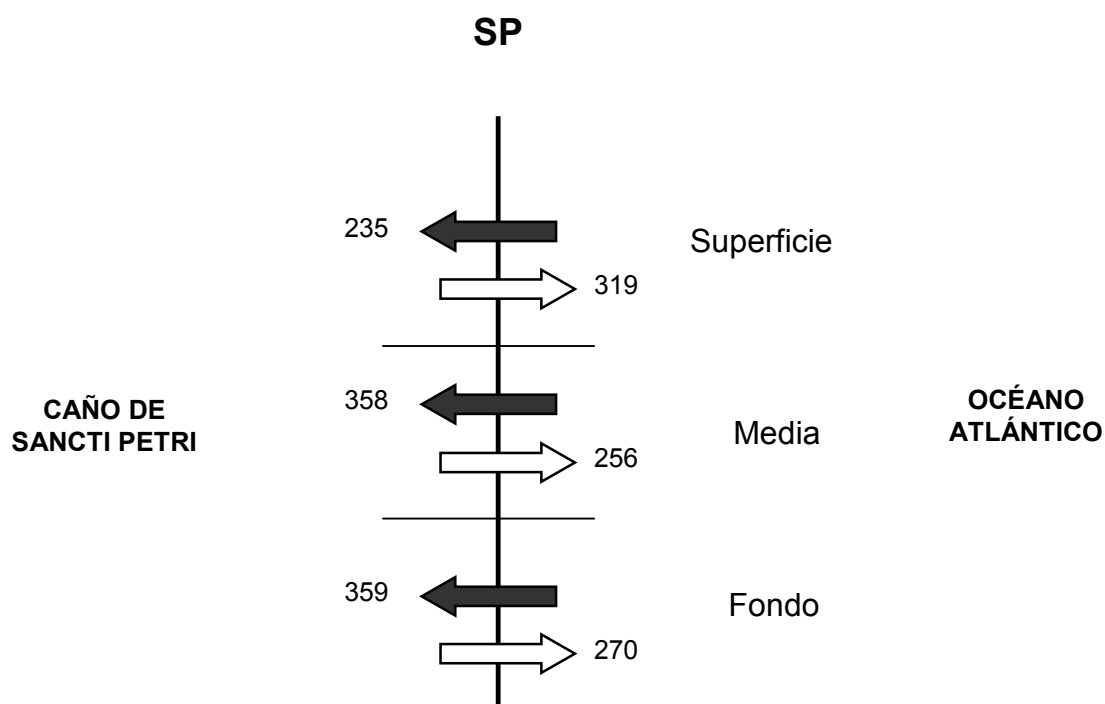


Figura 6.23. Valores medios de las velocidades de entrada y salida de CID (mol s^{-1}) durante los semiciclos de marea creciente y decreciente en la estación de Sancti Petri. Para el cálculo de estos valores se consideraron los valores de velocidad de corriente estimados a partir del modelo CANIO-SP del Dpto. de Física Aplicada.

A partir de las velocidades de transferencia estimadas, se comprueba que existe un transporte importante de CID a lo largo del caño, que sale a la bahía a través de la sección muestreada en La Carraca con un flujo medio de 163 mol s^{-1} . Al igual que ocurre en el estuario del Guadalquivir, en el caño de Sancti Petri se produce una entrada importante de CID a la lámina de agua motivada fundamentalmente por la regeneración bentónica de carbono orgánico en la

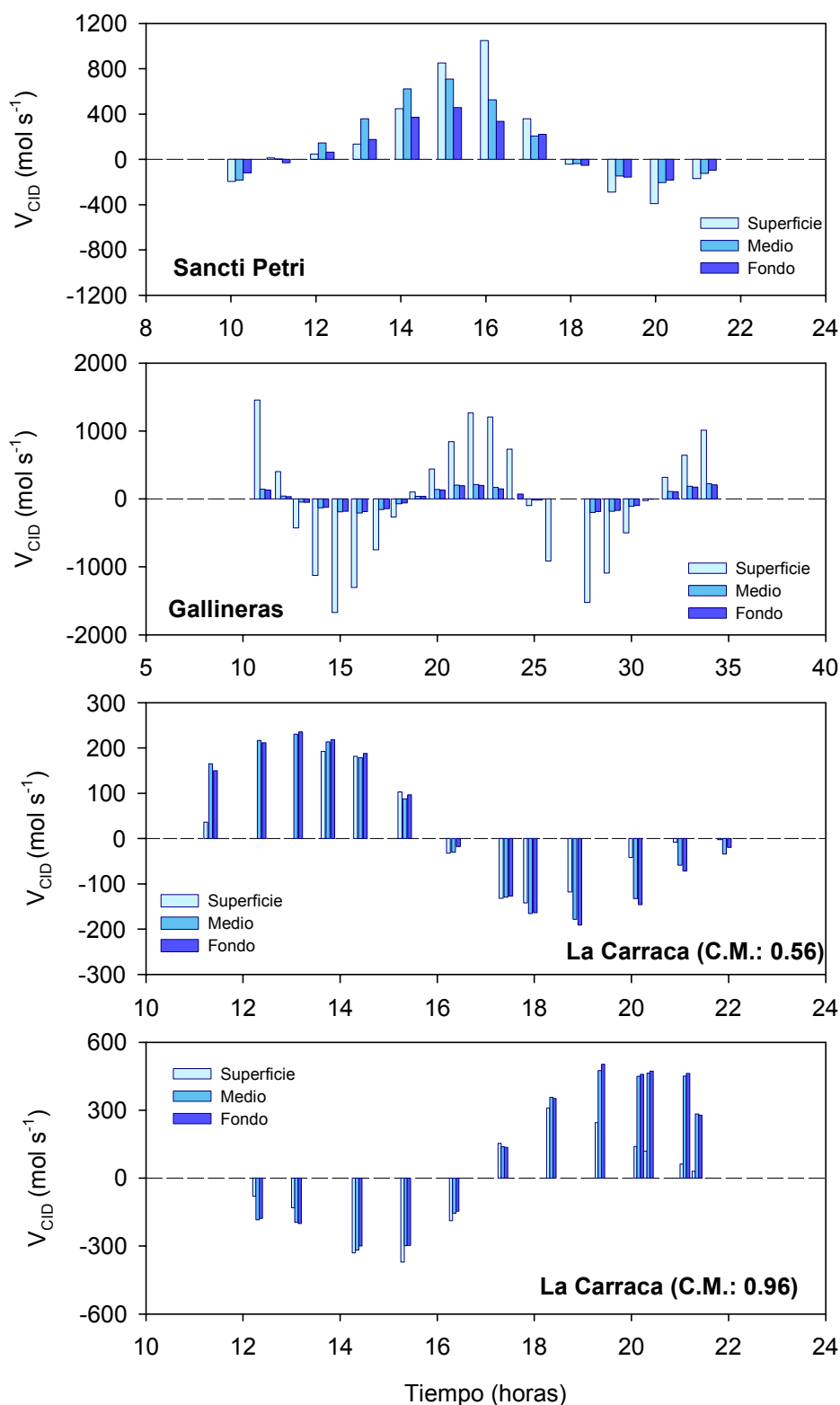


Figura 6.24. Variación de las velocidades de transferencia de CID (mol s^{-1}) con la situación de la marea en las estaciones de Sancti Petri, Gallineras y La Carraca. Las siglas C.M. indican el coeficiente de marea en el día del muestreo.

zona, especialmente en los sistemas de marismas próximos, en los que se han medido flujos bentónicos en torno a $160 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Este transporte neto de CID desde el océano Atlántico hacia la bahía a través del Caño de Sancti Petri, se corrobora con el balance realizado en Gallineras en marzo de 2000, que aunque se realizó en otra fecha y con otras condiciones (marea, climatológicas...) se comprueba que hay un transporte neto de CID hacia La Carraca, que en ese muestreo fue de 391 mol s^{-1} .

En la figura 6.24. se muestra la evolución de las velocidades de transferencia instantáneas de CID con el tiempo en Sancti Petri (con los datos obtenidos a partir de la velocidad del modelo), Gallineras y La Carraca (LC1 y LC2). En las tres estaciones las diferencias entre la velocidad instantánea en la profundidad media y la del fondo son muy pequeñas; el sistema se comporta como si la columna de agua estuviese dividida en dos grandes cajas, una superior a la cual llega el CID procedente de las zonas de marismas aledañas y otra inferior con menor concentración y velocidad de corriente. En Gallineras hay una clara disminución de V_{CID} con la profundidad, que en superficie llega a ser 10 veces superior a la velocidad de transferencia en la profundidad intermedia. Sin embargo, en La Carraca el flujo es mayor en las dos subsecciones inferiores, que llega a ser en algunas situaciones de marea en LC2 (21:00 horas) 7 veces superior al de superficie.

c) Estuario del Palmones

En la desembocadura del río Palmones (Fig. 2.2.) se realizaron tres muestreos (P1, P2 y P3): P1 en la primavera de 1997 (1-2 de abril), P2 en el verano de ese mismo año (22-23 de julio) y el tercero, P3 en invierno de 1998 (21-22 de enero). En la figura 6.25. se muestra la evolución del pH y de las concentraciones de CID con el tiempo, tanto en la lámina de agua más superficial, como en la más profunda, que debido a su escasa profundidad fueron las únicas subsecciones consideradas en esta zona.

En líneas generales, en los tres muestreos se aprecian variaciones de pH y CID muy pequeñas, en los que las concentraciones mayores se dan en las muestras superficiales.

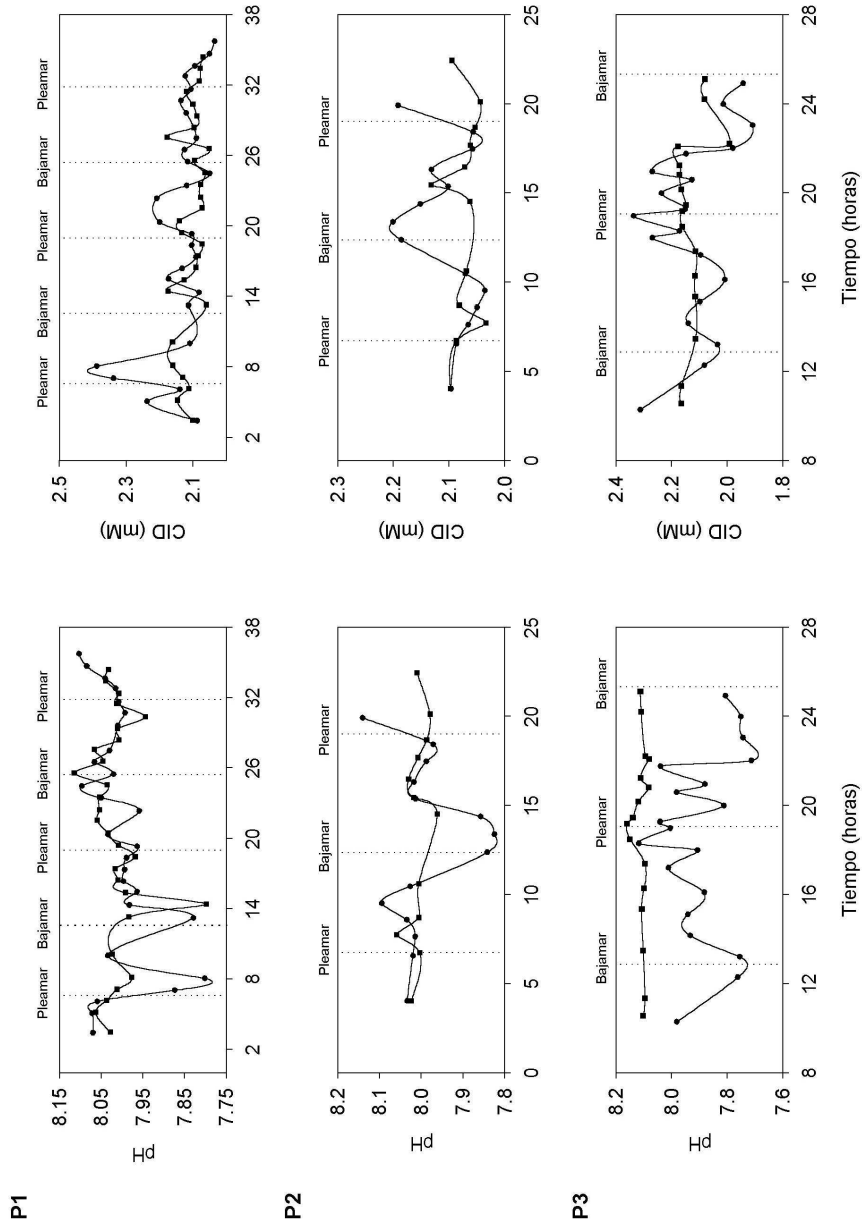


Figura 6.25. Evolución del pH y CID con el instante de marea en superficie (●) y fondo (■) en la desembocadura del río Palmones en los muestreos realizados en abril y julio de 1997 (P1 y P2, respectivamente) y en enero de 1998 (P3).

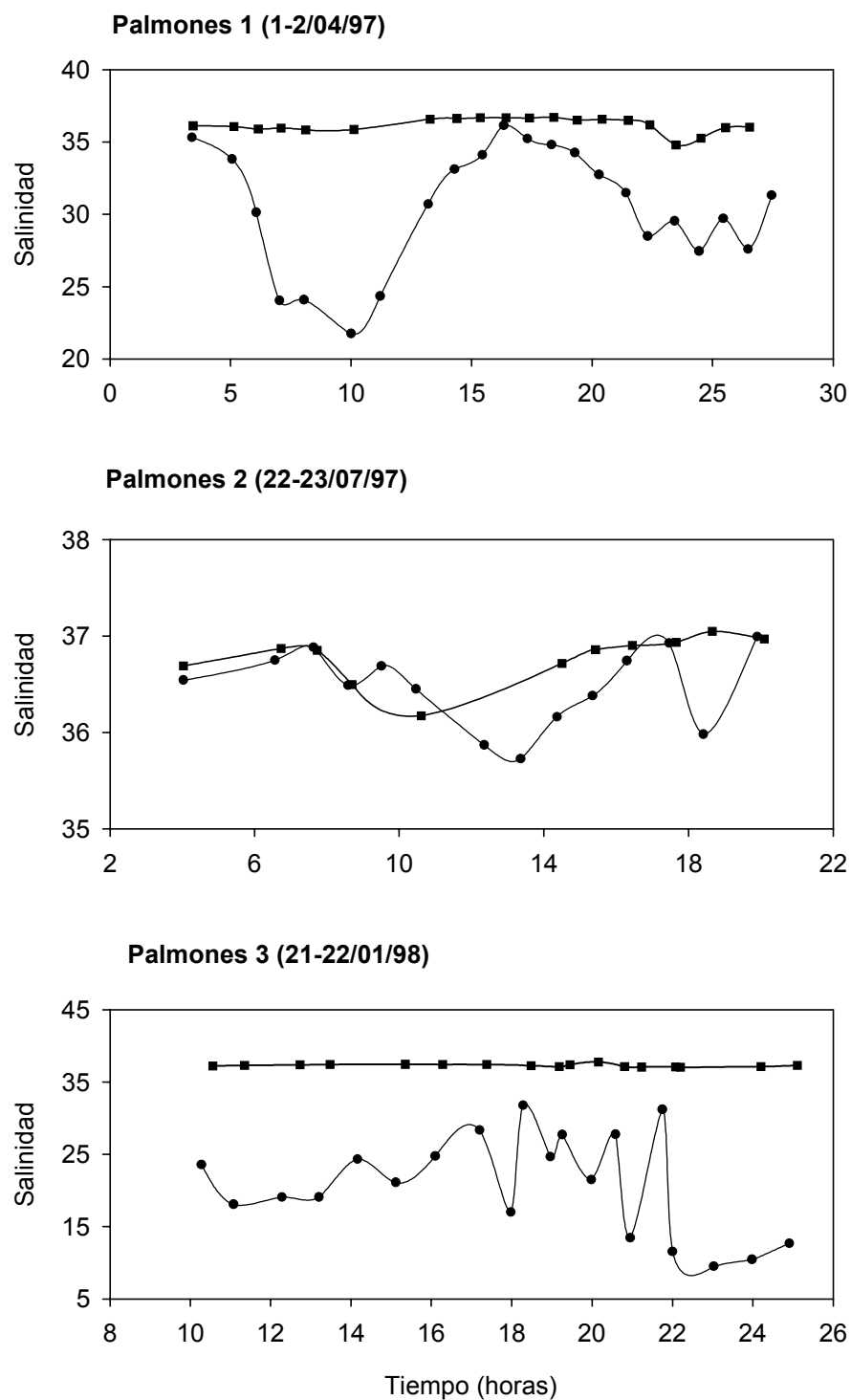


Figura 6.26. Evolución temporal de la salinidad en la superficie (●) y el fondo (■) en la desembocadura del río Palmones en los muestreos realizados en abril y julio de 1997 y en enero de 1998.

En la figura 6.26 se muestra la evolución temporal de la salinidad en la superficie y el fondo de la desembocadura del río Palmones en los tres muestreos. En P1 y en P3 se aprecia una clara estratificación de las masas de agua, especialmente en P3 que en algunos instantes de marea la variación entre la superficie y el fondo llega a ser de 20 unidades. Sin embargo, en P2 apenas hay variación de la salinidad entre estas dos profundidades, debido a una menor entrada de agua dulce en esta época del año. En cualquier caso, las diferencias tan grandes obtenidas en los tres muestreos realizados ponen de manifiesto que el patrón de mezcla vertical en este estuario tan pequeño está fuertemente condicionado por la meteorología, especialmente por la velocidad y dirección del viento.

La estimación del intercambio de CID de esta zona con la bahía de Algeciras se realizó sumando el que se producía a través de dos subsecciones. La más profunda, que coincide con la más salina, tiene un ancho constante y un espesor medio de unos 1.5 m. La más superficial tiene un ancho variable, que depende de la fisiografía de la boca del estuario, y su espesor máximo se ha fijado en 1 m. Teniendo en cuenta estas consideraciones, las secciones de las dos subsecciones consideradas son de 131 y 131 m², respectivamente, para la superficial y la del fondo.

Como en otros casos, la velocidad de corriente medida se ajustó a una función sinusoidal, cuya expresión se indica en la tabla 6.10. En la figura 6.27. se muestra la evolución de la velocidad de corriente en la desembocadura del estuario. Debido a la gran similitud de la velocidad de corriente en la superficie y el fondo en los tres muestreos, se ha tomado un valor único para las dos profundidades. En todos los casos los valores positivos corresponden a salidas desde el estuario y los negativos a entradas desde el mar. En las figuras 6.28. y 6.29. se muestra la evolución temporal del transporte de CID a través de la desembocadura, para las dos profundidades consideradas, y los balances netos obtenidos como diferencias entre las entradas y las salidas, para cada semiciclo de marea. Los valores que se proponen corresponden a tres situaciones de marea diferentes, aunque los resultados obtenidos son muy semejantes. Los datos estimados para el balance global son muy pequeños en los tres casos, con unos transportes netos de + 0.4, -1.6 y -1.7 mol s⁻¹ en P1, P2 y P3 respectivamente, lo que permite considerar como nulo el intercambio de CID entre el estuario del Palmones y la bahía de Algeciras. A juzgar por los altos flujos bentónicos medidos en la zona en las

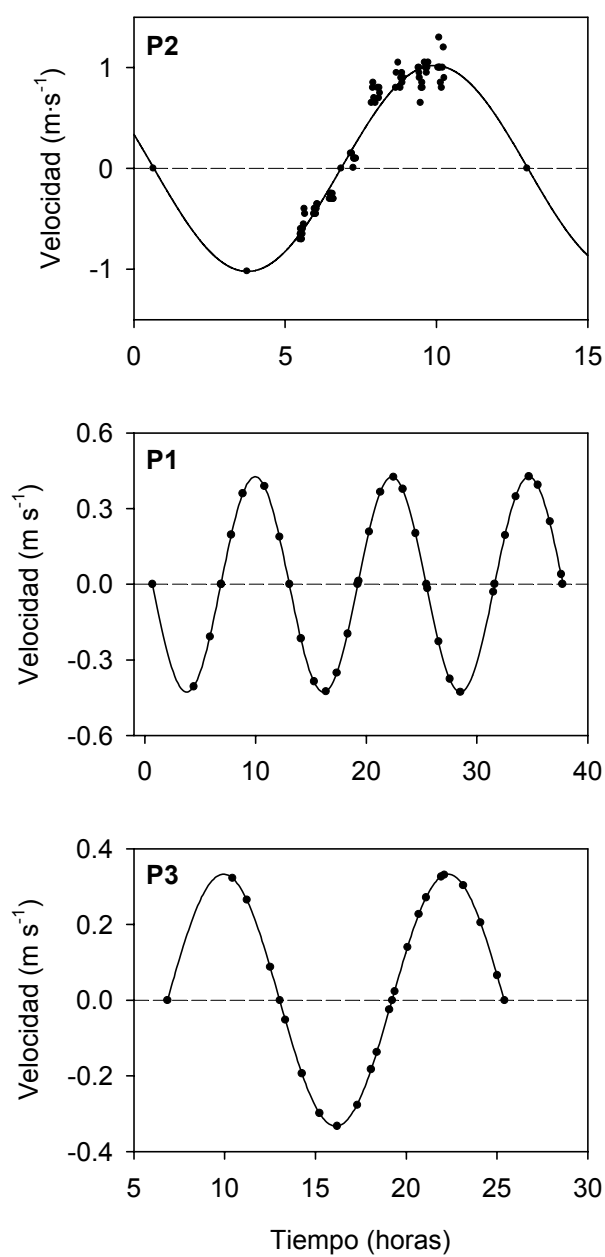


Figura 6.27. Variación de la velocidad de la corriente con el instante de marea en la desembocadura del estuario del río Palmones en P2 (22-23/07/97), P1 (2-3/04/97), y P3 (21-22/01/98). Las velocidades de corriente en P1 y P3 se estimaron a partir de la velocidad medida en P2 y las variaciones de las alturas de marea.

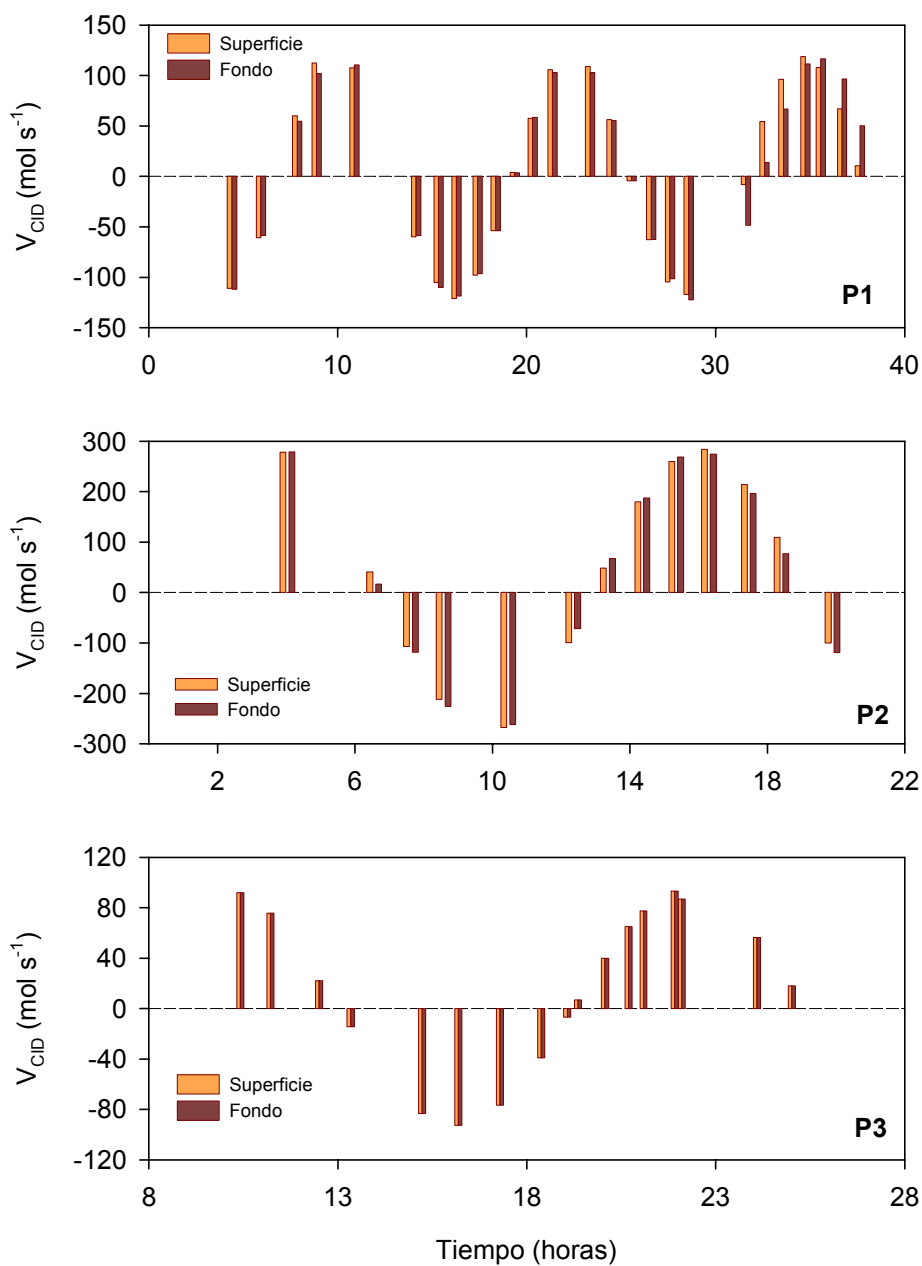


Figura 6.28. Variación de las velocidades de transferencia de CID (mol s^{-1}) con el instante de marea en la superficie y el fondo de la desembocadura del río Palmones en abril (P1) y julio (P2) de 1997 y enero (P3) de 1998.

fechas en las que se realizaron los estudios de intercambio ($51 - 325 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), era esperable la existencia de una importante exportación hacia la bahía de Algeciras, por lo que debe existir un consumo considerable de CID, como consecuencia de su

incorporación por parte de fitoplancton y las comunidades de macrófitos, la emisión de CO_2 a la atmósfera y la precipitación de carbonato cálcico.

Tabla 6.10. Expresiones a las que se ajustaron la velocidades (m s^{-1}) en los tres muestreos realizados en la desembocadura del río Palmones. Se incluyen los coeficientes de correlación obtenidos (r^2).

Muestreo	Velocidad (m s^{-1})	r^2
P1	$v = 0.427 \text{ seno } (0.508 t + 2.797)$	> 0.999
P2	$v = -1.021 \text{ seno } (0.5058 t - 0.337)$	0.964
P3	$v = 0.332 \text{ seno } (0.508 t + 2.806)$	> 0.999

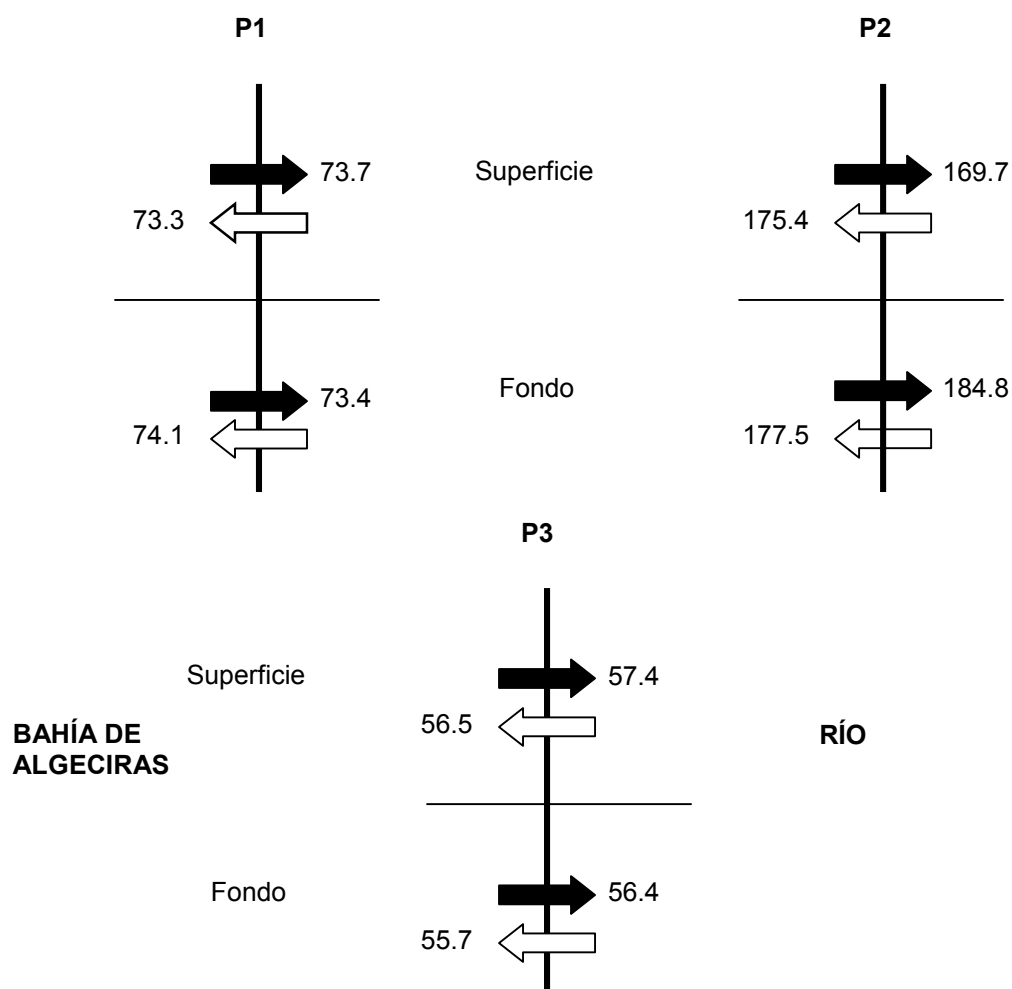


Figura 6.29. Valores medios de las velocidades de entrada y salida de CID durante los semiciclos de marea creciente y decreciente en la desembocadura del estuario del río Palmones.

6.2.4. Flujos de CO₂ agua-atmósfera

A partir de la base de datos disponible de concentraciones de CO₂ en aguas superficiales, puede realizarse una estimación de los flujos de CO₂ agua-atmósfera en los sistemas estudiados. Para ello, se ha utilizado la expresión propuesta por Liss y Merlivat (1986):

$$F = K_g \alpha \Delta p\text{CO}_2$$

donde F es el flujo de CO₂ (mol m⁻² d⁻¹), K_g es el coeficiente de transferencia de gases (cm h⁻¹), α es la solubilidad del CO₂ (mol L⁻¹ atm⁻¹; Weiss, 1974) y Δ pCO₂ (atm) es la diferencia de presiones parciales entre el agua superficial y la atmósfera.

El coeficiente de transferencia (K_g) depende fundamentalmente de la velocidad del viento y la temperatura. En este estudio se ha utilizado la expresión propuesta por Wanninkhof (1992) para velocidades medias de viento medidas a largo plazo (semanas o meses):

$$K_{av} = 0.39 u_{av}^2 (Sc / 660)^{-0.5}$$

U_{av} es la velocidad del viento expresada en m s⁻¹ y Sc es el número de Schmidt. Sc se define como la relación entre la viscosidad cinemática del agua ν (m s⁻²) y el coeficiente de difusión D del gas en el agua (m s⁻²) (Liss y Merlivat, 1986), y por tanto, depende de la naturaleza del gas, la salinidad y la temperatura. Para el CO₂, la variación del Sc con la salinidad es muy pequeña, sin embargo el efecto de la temperatura es muy pronunciado (Wanninkhof et al., 1995). De hecho, el Sc del CO₂ está tabulado para un amplio intervalo de temperaturas, de 0 a 30, para dos únicas salinidades 0 y 35 (Wanninkhof, 1992; Macintyre et al., 1995). Dado que un gran número de las muestras tratadas son estuáricas, se ha supuesto una variación lineal de Sc con la salinidad.

Para las velocidades de viento, se han utilizado las medias mensuales proporcionadas por el Instituto Nacional de Meteorología en las fechas de los diferentes muestreos (tabla 6.8., 6.9. y 6.10.).

El gradiente de pCO₂ en la interfase agua-atmósfera se ha obtenido como diferencia del valor en cada muestra de agua superficial y el valor medio mundial en la atmósfera (360

μatm ; IPCC, 1995). Otros autores han realizado también aproximaciones de este tipo (Frankignoulle et al., 1998; Borges y Frankignoulle, 1999; Abril et al., 2000; Raymond et al., 2000b). La $p\text{CO}_2$ en el agua se ha calculado a partir de los valores de pH y alcalinidad total utilizando las constantes de Mehrbarch et al. (1973) para las aguas estuáricas y para las marinas, la modificación de estas expresiones realizada por Dickson y Millero (1987). De esta forma, un flujo positivo indica una transferencia de CO_2 desde la superficie del agua a la atmósfera y negativo del aire al agua.

a) Sistemas estuáricos

En la tabla 6.8. se muestra el intervalo de variación de la salinidad, $p\text{CO}_2$ y de los flujos de CO_2 obtenidos en cada uno de los sistemas estuáricos estudiados. Si se consideran los valores medios, en la mayor parte de ellos se produce una transferencia de CO_2 desde el agua a la atmósfera, que hace que actúen como una fuente de CO_2 . Los flujos medios estimados varían entre -8.3 y $309 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (estuario del río Odiel y del Saja-Besaya respectivamente). Este intervalo de variación es menor que el obtenido por Frankignoulle et al. (1998) en diferentes estuarios europeos (50 y $760 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

En la figura 6.30. se observa una disminución de $p\text{CO}_2$ y del flujo de CO_2 con la salinidad en todos los sistemas estudiados. Este comportamiento se ha observado en diferentes estuarios europeos (Elbe, Ems, Rin, Scheldt, Tamar, Thames, Gironde, Douro, Sado) por distintos autores (Kempe, 1984; Kempe et al., 1991; Frankignoulle et al., 1998; Abril et al., 2000). El estuario del Saja-Besaya presenta los valores más altos de $p\text{CO}_2$ ($7800 \mu\text{atm}$ a una salinidad de 11). Este hecho se encuentra relacionado con los bajos valores de pH en esta estación (6.9), posiblemente producidos por vertidos urbanos e industriales de la población de Torrelavega. Únicamente se han encontrado valores tan elevados de $p\text{CO}_2$ en estuarios muy contaminados como el del Scheldt (Frankignoulle et al., 1996; Frankignoulle et al., 1998).

Dentro de los estuarios estudiados se pueden diferenciar dos partes: una más fluvial sobresaturada de CO_2 respecto a la atmósfera y otra más salina donde $p\text{CO}_2$ es bastante inferior, y puede llegar incluso en algunos sistemas a alcanzar valores más bajos que la media atmosférica, como ocurre en los estuarios del Odiel, Palmones y Asón (Fig. 6.30.).

Tabla 6.8. Velocidades de viento e intervalos de variación de la salinidad, pCO₂ y flujos de CO₂ agua-atmósfera en diferentes estuarios de la península Ibérica. Se incluye el flujo medio de CO₂ para cada sistema.

Estación	Fecha	V (m s ⁻¹)	Salinidad	pCO ₂ (µatm)	Flujo CO ₂ (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Flujo medio pCO ₂ (mmol m ⁻² d ⁻¹)
Estuario del Odiel	Septiembre, 1998	3.9	36.3 – 38.4	110.0 – 342.0	(-11.4) – (-0.8)	-8.3 ± 2.5
Estuario del Palmones	Enero, 1998	10.8	8.3 – 36.6	184.9 - 671.6	(-64.0) – 137.2	0.41 ± 46.5
Estuario del Oka	Junio, 1998	3.9	17.0 – 33.3	255.8 - 1569.0	(-5.0) – 63.9	25.9 ± 11.1
Estuario del Asón	Junio, 1998	5.3	18.3 – 34.4	246.0 - 435.7	(-9.9) – 7.2	-2.0 ± 2.5
Estuario del Saja-Besaya	Junio, 1998	5.3	11.4 – 34.8	254.4 - 7870.8	(-9.1) – 750.8	309.3 ± 149.4

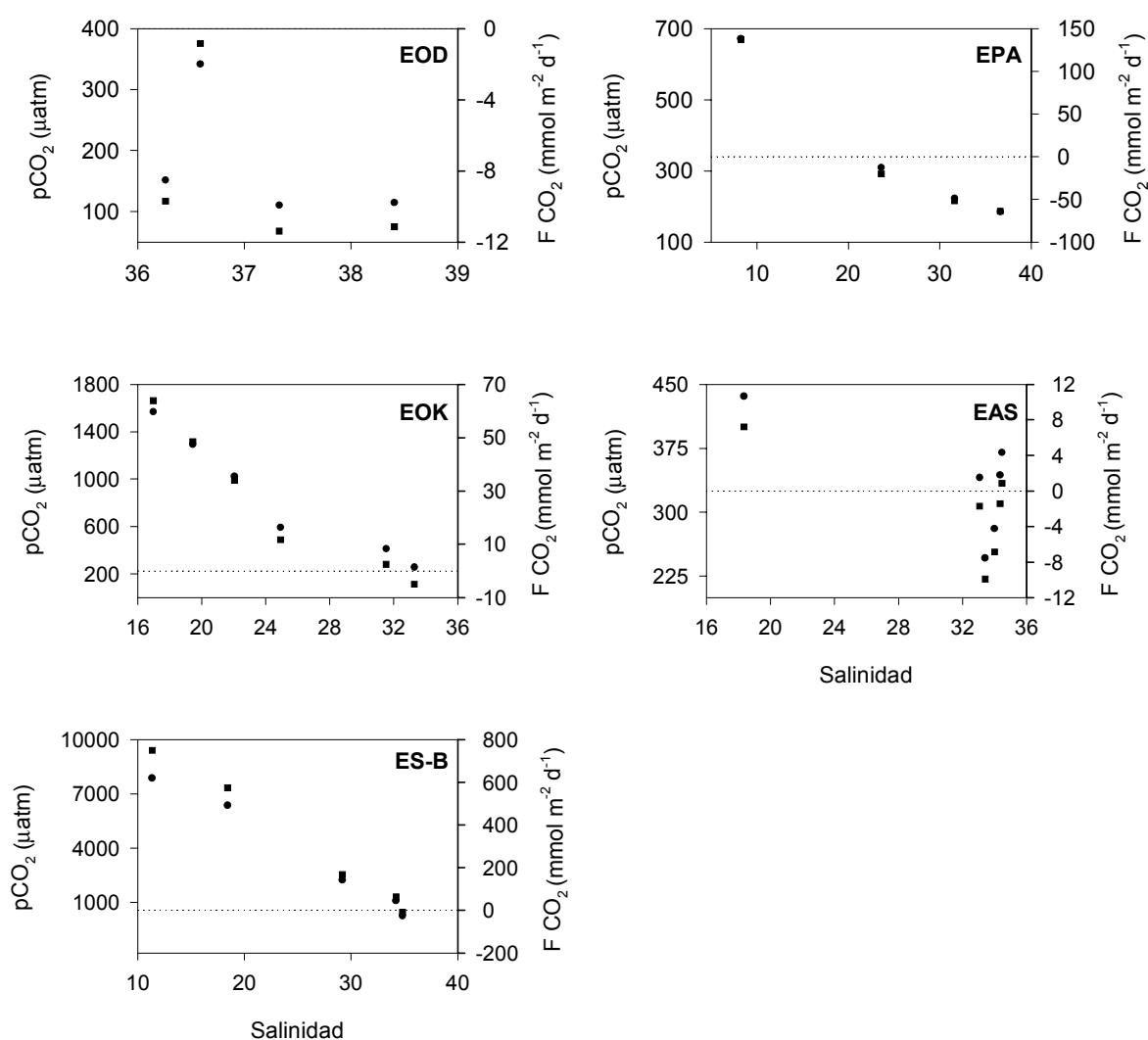


Figura 6.30. Evolución de $p\text{CO}_2$ (●) y del flujo de CO_2 agua-atmósfera (■) con la salinidad en los estuarios del Odiel (EOD), Palmones (EPA), Oka (EOK), Asón (EAS) y del Saja-Besaya (ES-B). Las líneas discontinuas indican el flujo cero de CO_2 .

De esta forma, esta parte baja del estuario actúa como un sumidero de CO_2 debido a la alta actividad fotosintética que se produce en la zona costera. Un ejemplo de este comportamiento se puede observar en el estuario del río Palmones, donde a salinidades de 36 se obtiene una transferencia de CO_2 con la atmósfera de $-64 \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

En el estuario del Odiel, todas las estaciones seleccionadas se sitúan en la parte más marina del estuario y en ellas se produce un flujo de CO_2 desde la atmósfera que varía entre -0.9 y $-11 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Esta transferencia de CO_2 entre la atmósfera y el agua posiblemente se encuentre subestimada, ya que para el cálculo de los flujos se ha utilizado el valor medio mundial de pCO_2 . Es previsible que los valores reales de pCO_2 en la atmósfera en estas zonas sean mayores, como consecuencia de las emisiones antropogénicas de CO_2 a la atmósfera relacionadas con una intensiva actividad industrial. Algo similar ocurre en el estuario del Asón, donde sólo la estación más fluvial ($S = 18$) actúa como fuente de CO_2 a la atmósfera.

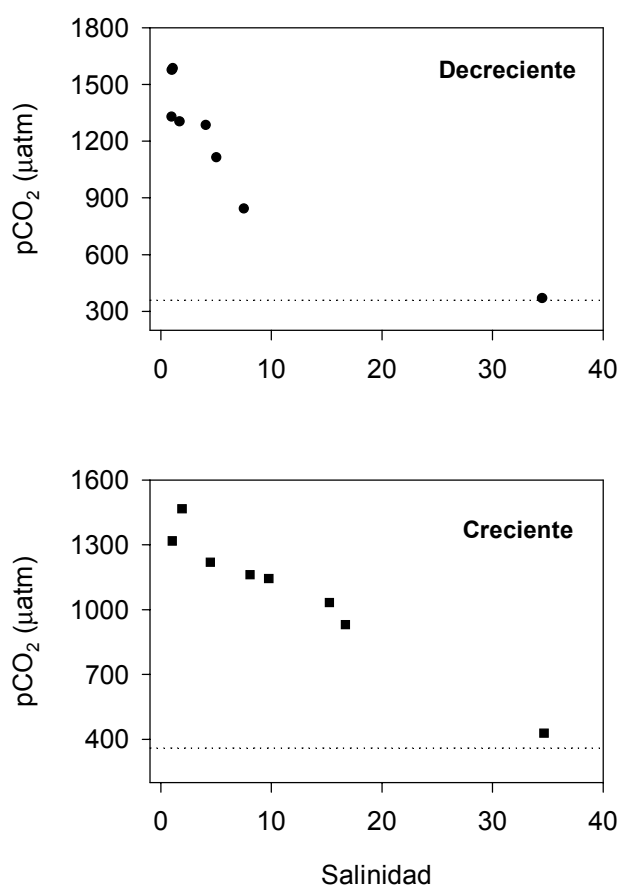


Figura 6.31. Evolución de la presión parcial de dióxido de carbono a lo largo del gradiente de salinidad en dos situaciones de marea distintas, en decreciente (●) y en creciente (■). Los datos corresponden al muestreo realizado en el estuario del Guadalquivir el día 20/05/98. Las líneas discontinuas representan el valor medio atmosférico de pCO_2 (360 μatm).

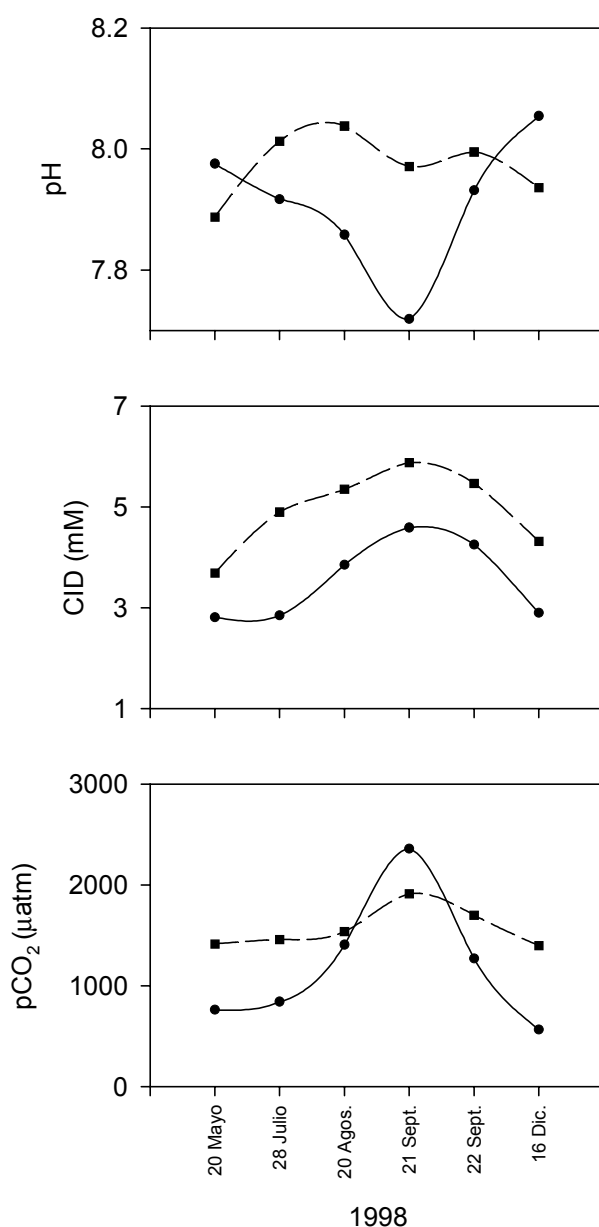


Figura 6.32. Variación del pH, de la concentración de CID y de pCO₂ con el tiempo en las estaciones GL2 (●) y GL6 (■) del estuario del Guadalquivir.

La figura 6.32. muestra la evolución del pH, de la concentración CID y de pCO₂ a lo largo de los muestreos realizados en 1998 en las estaciones GL2 y GL6. Se aprecia cómo en todos los muestreos la concentración de carbono inorgánico es superior en la estación más fluvial (GL6). El pH y la concentración de pCO₂ también presentan esta tendencia, salvo en el muestreo del 21 de Agosto en el que un descenso de pH da lugar a un

incremento de la $p\text{CO}_2$ en la estación GL2. Se observa en la figura un aumento paulatino de la concentración de CID y de $p\text{CO}_2$ en los meses de mayor insolación, en los que las altas temperaturas ambientales (próximas a 35 °C) pueden dar lugar a una intensa degradación de la materia orgánica, que también conlleva una pequeña acidificación de las aguas.

En la zona del estuario estudiado, el principal afluente es el río Guadiamar. En la figura 6.33. se muestra la evolución de $p\text{CO}_2$ a lo largo del tiempo en los diferentes muestreos realizados en 1998 y 1999. En general, la presión parcial de CO_2 es más elevada que la media atmosférica (línea discontinua), especialmente en los meses de verano, de forma similar a las tendencias observadas.

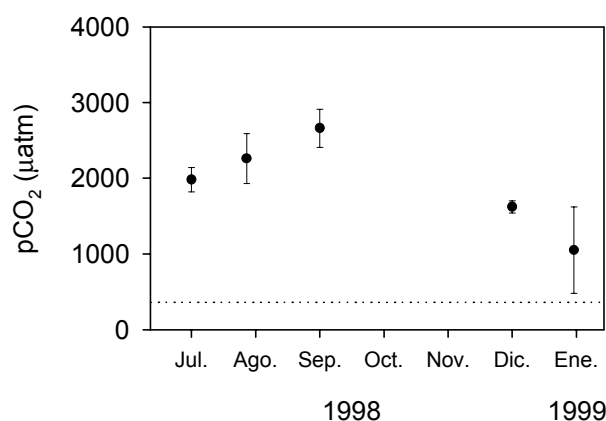


Figura 6.33. Variación de la presión parcial de CO_2 a lo largo del tiempo (1998/1999) en las aguas superficiales del río Guadiamar. La línea discontinua representa el valor medio atmosférico de $p\text{CO}_2$ (360 μatm).

b) Variaciones circadianas

Se ha estudiado la evolución diaria de los flujos de CO_2 agua-atmósfera en un estero de la bahía de Cádiz (ES), y en la estación E1 del estuario del Palmones en dos fechas distintas: Julio de 1998 (P4) y Julio de 1999 (P5). En la tabla 6.9. se muestran los intervalos de variación de la temperatura, salinidad, $p\text{CO}_2$ (μatm) y de los flujos de CO_2

Tabla 6.9. Velocidades de viento e intervalos de variación diario de la salinidad, pCO₂ y flujos de CO₂ agua-atmósfera en distintas estaciones costeras de la península Ibérica. Se incluye el flujo medio de CO₂ para cada sistema.

Estación	Fecha	V (m s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Salinidad	pCO ₂ (µatm)	Flujo CO ₂ (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Flujo medio pCO ₂ (mmol m ⁻² d ⁻¹)
ES	Julio, 1997	3.6	22.6 – 26.4	49.1 – 58.8	201.4 – 510.1	(-5.5) – 5.2	-0.9 ± 0.8
P4	Julio, 1998	8.9	25.3 – 29.0	21.7 – 25.8	504.3 – 1378.8	37.6 – 265.4	160.0 ± 20.0
P5	Julio, 1999	8.1	22.9 – 30.6	33.2 – 33.9	37.3 – 471.7	(-65.3) – 22.5	-24.4 ± 9.6

con la atmósfera ($\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) a lo largo de un día completo en cada una de estas estaciones. Asimismo se incluyen la velocidad del viento (m s^{-1}) y el flujo medio diario de CO_2 . Los flujos medios de CO_2 a lo largo del día son consecuencia del balance global de los procesos de producción, fundamentalmente bentónica, y consumo por fotosíntesis en la lámina de agua. De esta forma, en la estación ES, donde los procesos de mineralización de la materia orgánica y la actividad fotosintética son poco intensos (ver figuras 6.7. y 6.8.) el flujo medio de CO_2 con la atmósfera es muy pequeño ($-0.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). En los dos muestreos efectuados en Palmones, el comportamiento del sistema respecto a los flujos medios diarios con la atmósfera es diferente. En P4, existe un importante flujo de CO_2 desde la superficie del agua a la atmósfera ($160 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Este hecho puede estar relacionado con la mayor importancia relativa de los flujos bentónicos sobre la columna de agua, y que se traduce en una estratificación más acusada (ver figuras 6.2. y 6.3.). Por el contrario, en P5 el flujo medio diario es negativo ($-24.4 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y, por tanto, los procesos fotosintéticos adquieren una mayor relevancia en la dinámica del carbono. De hecho, se alcanzan valores máximos de pH de 8.7 durante las horas de mayor insolación, y la concentración de oxígeno en ningún caso decrece por debajo del 20,% de saturación (ver figura 6.4). Aunque no se disponga de evidencias experimentales, este comportamiento puede deberse a una mayor proliferación de macrófitos en la zona. En este sentido, Howland et al. (2000) en el estuario del Tweed, detectaron que durante la primavera y el verano el agua superficial estaba significativamente subsaturada de CO_2 respecto a la atmósfera debido fundamentalmente a la gran productividad de las macroalgas depositadas en el fondo.

La figura 6.34. muestra la evolución diaria de los flujos de CO_2 con la atmósfera y de la concentración de OD en los tres muestreos. Se observa la relación inversa entre estos dos parámetros como consecuencia de los procesos fotosintéticos y respiratorios. Los flujos mínimos y máximos de CO_2 se produjeron en torno a las 18 y 6 horas solares respectivamente en P4 y P5. Sin embargo, en ES el flujo mínimo se produjo entre las 19-20 horas y el máximo sobre las 7-8 horas solares. En los tres muestreos, los valores mínimos y máximos se produjeron varias horas después del máximo de insolación, lo que indica que la difusión de CO_2 a través de la interfase es lenta, sobre todo en ES, donde el retraso llega a ser de 6 horas como consecuencia de las menores velocidades de viento. En todos los casos, coinciden las horas a las que se producen los flujos máximos y mínimos con los mayores gradientes de CID en la columna de agua. Frankignoulle y Gattuso (1993) midieron los flujos de CO_2 en la bahía de Calvi y comprobaron que existen

notables variaciones diarias, pues durante las horas de luz el flujo se produce desde la atmósfera, mientras que por la noche el flujo es en sentido contrario.

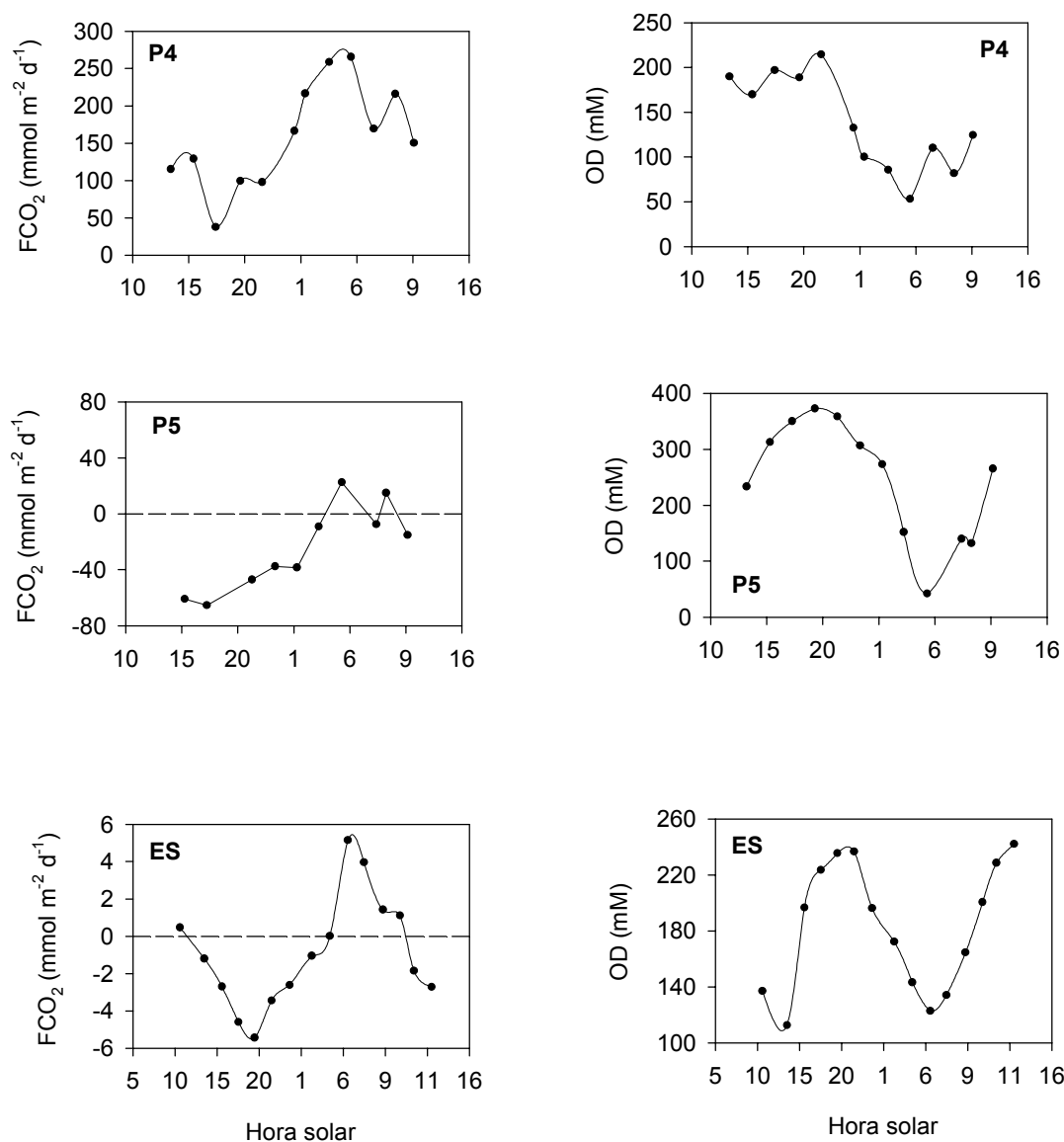


Figura 6.34. Evolución diaria de los flujos de CO₂ agua-atmósfera y de la concentración de oxígeno en la estación E1 de Palmones en julio de 1998 (P4) y julio de 1999 (P5), y en el estero estudiado de la bahía de Cádiz en julio de 1997 (ES).

Estas variaciones diarias de los flujos de CO₂ presentan un comportamiento cíclico, especialmente en ES, ya que se trata de un sistema no perturbado por la acción de las

mareas. Frankignoulle y Gattuso (1993) observaron esta misma tendencia en la bahía de Calvi, donde comprobaron que la presión parcial de CO_2 en aguas superficiales tenía una variación diaria casi sinusoidal. Boehme et al. (1998) en un estudio realizado en las costas de New Jersey observaron esta repetitividad temporal de los flujos de CO_2 pero en una escala de tiempo anual.

c) Variaciones con las mareas

En las figuras 6.35. y 6.36 se muestra la evolución del flujo de CO_2 agua-atmósfera con el tiempo en las distintas estaciones donde se han realizado estudios de intercambio con las mareas (Guadalquivir, Caño de Sancti Petri y Palmones). En general, salvo en Palmones, existe una dependencia del flujo de CO_2 con la entrada y salida de agua, que se hace más patente en Gallineras, debido a que en esta estación se han considerado dos ciclos de marea completos. Prácticamente en todos los casos el flujo estimado se produce del agua a la atmósfera, por lo que estas zonas costeras en las fechas en las que fueron muestreadas actuaban como fuentes potenciales de CO_2 a la atmósfera.

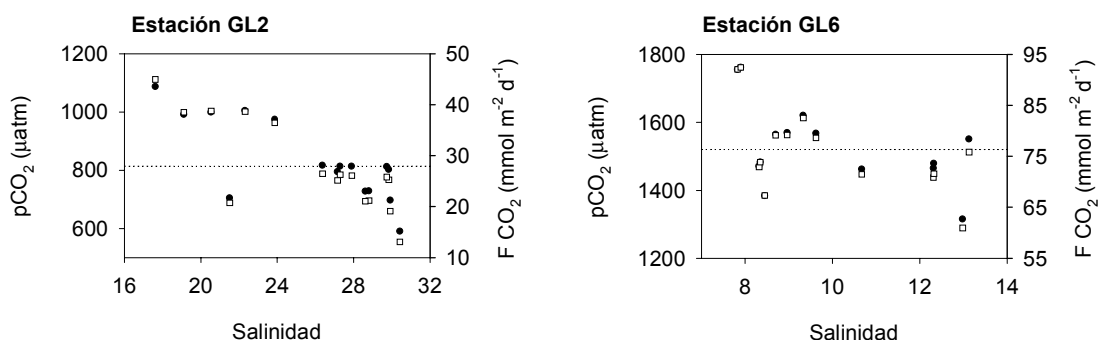


Figura 6.35. Variación de pCO_2 (●) y del flujo de CO_2 (■) a lo largo de un ciclo de marea en las estaciones GL2 y GL6 del estuario del Guadalquivir.

En la tabla 6.10. se presenta el intervalo de variación de la salinidad, pCO_2 y de los flujos de CO_2 a lo largo de un ciclo o dos de marea (Gallineras y Palmones 1), así como la velocidad del viento y el flujo medio de CO_2 de las distintas estaciones muestreadas. Una característica en común de los tres sistemas estudiados es que los valores más altos del

Tabla 6.10. Velocidades de viento e intervalos de variación de la salinidad, pCO₂ y flujos de CO₂ agua-atmósfera a lo largo de ciclos de marea en diferentes zonas costeras de la península Ibérica. Se incluye el flujo medio de CO₂ para cada sistema

Zona	Estación	Fecha	V (m s ⁻¹)	Salinidad	pCO ₂ (μatm)	Flujo CO ₂ (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Flujo medio pCO ₂ (mmol m ⁻² d ⁻¹)
Estuario del Guadalquivir							
	GL2	26 de Enero, 1999	4.2	17.6 – 30.4	589.0 - 1086.5	13.1 – 45.0	28.0 ± 2.2
	GL6	27 de Enero, 1999	4.2	7.8 – 13.1	1314.2- 1761.0	60.9 – 92.5	76.4 ± 2.3
Caño de Sancti Petri							
	La Carraca (LC1)	6 de Julio, 1999	3.5	35.3 – 37.9	313.6 - 733.0	(-1.8) – 14.0	6.2 ± 1.5
	La Carraca (LC2)	13 de Julio, 1999	3.5	33.2 – 33.9	379.6 – 1062.7	0.8 – 27.0	17.5 ± 2.6
	Sancti Petri (SP)	14 de Julio, 1999	3.5	36.5 – 37.3	529.0 – 1250.4	6.4 – 33.7	16.5 ± 2.7
	Gallineras (GA)	2-3 de Marzo, 2000	3.9	34.3 - 41.1	449.1 - 994.3	4.3 – 30.3	18.1 ± 1.8
Estuario del Palmones							
	P1	1-2 Abril, 1997	7.8	21.7 – 36.2	350.1- 910.9	(-1.8) – 112.3	24.6 ± 4.9
	P2	22-23 de Julio, 1997	12.8	35.7 – 37.0	335.0 - 762.9	(-12.3) – 201.8	66.9 ± 17.8
	P3	21-22 de Enero 1998	10.8	9.5 – 31.8	356.2 – 1049.3	(-1.4) – 296.7	140.9 ± 22.4

flujo de CO_2 se producen en bajamar, cuando la influencia oceánica es menor. Borges y Frankignoulle (1999) encontraron este mismo comportamiento del CO_2 en estaciones situadas en la costa próxima a la desembocadura del estuario Scheldt.

En la figura 6.35. se muestra la evolución de pCO_2 y del flujo de CO_2 con la atmósfera a lo largo de un ciclo de marea en las estaciones GL2 y GL6. En ella se observa que los valores más altos se producen a salinidades bajas, cuando la influencia del río es mayor. Este hecho es más notable en GL2. En la estación más fluvial (GL6) es donde se producen los flujos más elevados, debido a que en esta estación la presión parcial de CO_2 es muy alta por los aportes del río.

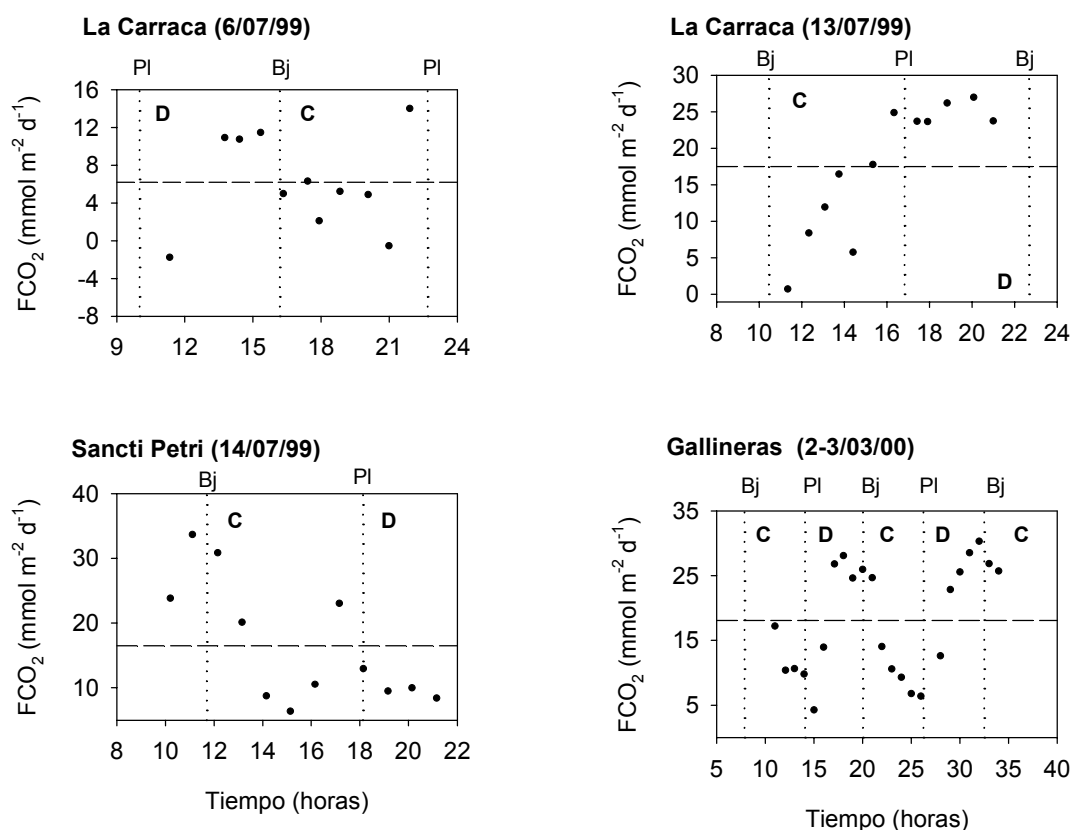


Figura 6.36. Evolución del flujo de CO_2 con el instante de marea en las estaciones de La Carraca, Sancti Petri y Gallineras. Las líneas discontinuas horizontales muestran el valor medio del flujo durante los muestreos. Las líneas discontinuas verticales indican las hora de las pleamares (PI) o bajamares (Bj), y las letras C o D la situación de la marea (creciente o decreciente, respectivamente).

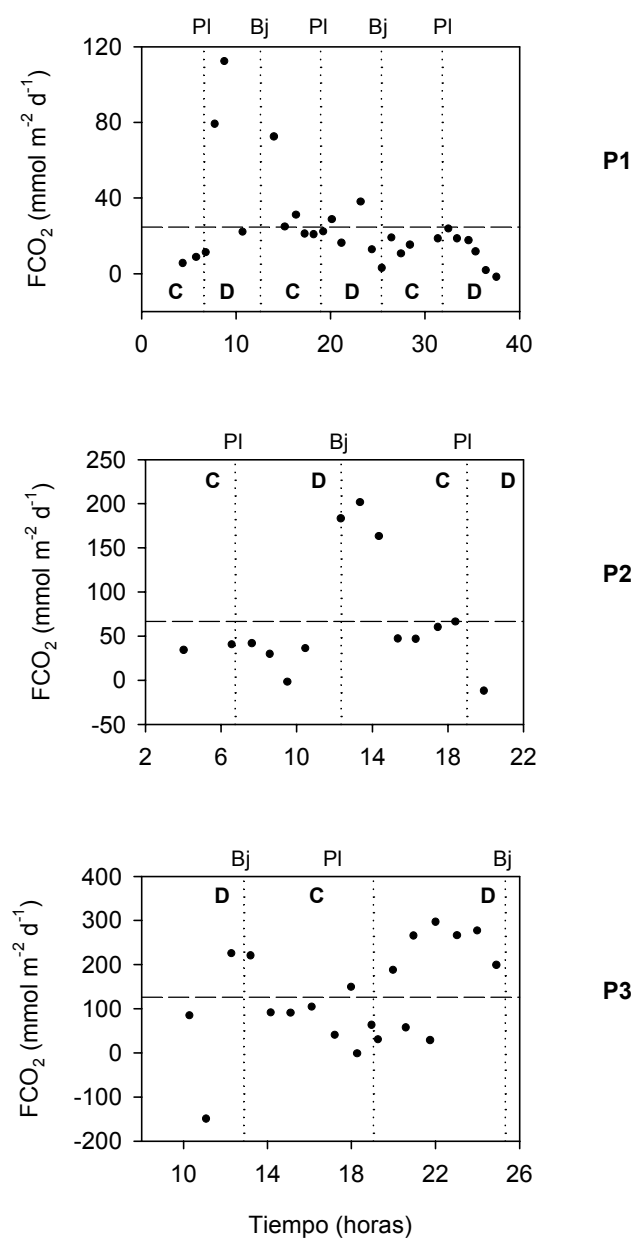


Figura 6.37. Evolución del flujo de CO_2 agua-atmósfera con el instante de marea en la desembocadura del Palmones, en abril (P1) y julio (P2) de 1997 y enero (P3) de 1998. Las líneas discontinuas horizontales muestran el valor medio del flujo durante los muestreos. Las líneas discontinuas verticales indican las hora de las pleamares (PI) o bajamares (Bj), y las letras C o D la situación de la marea (creciente o decreciente, respectivamente).

En las estaciones del caño de Sancti Petri (Fig. 6.36.), al igual que en las del Guadalquivir, los flujos más altos se producen entre la pleamar y bajamar debido a que cuando decrece la marea existe un mayor aporte al caño de agua procedente de las zonas de marismas próximas, donde la degradación de la materia orgánica es muy intensa y da lugar a importantes concentraciones de CID en la columna de agua.

En los tres muestreos realizados en Palmones no se aprecia una tendencia clara de los flujos con las mareas (Fig. 6.37.). En todos ellos los flujos se producen fundamentalmente del agua a la atmósfera (Tabla 6.10.). Los valores más altos se obtuvieron en enero de 1998 (P3) debido a que en este muestreo se midieron presiones parciales de CO₂ más altas (356 - 1049). Este hecho, se encuentra posiblemente relacionado con la menor actividad fotosintética durante esta época del año. Howland et al. (2000) observaron esta misma tendencia en el estuario del Tweed, donde la concentración de CO₂ en invierno llega a ser cuatro veces la atmosférica.

6.2.5. Aproximación al ciclo biogeoquímico del carbono inorgánico en los sistemas costeros estudiados

En esta parte de la Tesis se proponen ciclos biogeoquímicos del carbono inorgánico de diferentes sistemas costeros del sur de la península Ibérica. Dichos ciclos son aproximaciones realizadas a partir de los datos disponibles, y en muchos casos no se han obtenido de forma simultánea.

Los ciclos propuestos para los diferentes sistemas, deben ser considerados como una primera aproximación a la situación real y muestran la importancia de la transferencia de carbono a través de la interfase agua-sedimento en las zonas costeras. Para establecer un ciclo más completo, se deben realizar medidas directas de la producción primaria en la columna de agua y de la producción primaria bentónica. Además, debe ampliarse la base de datos necesaria para evaluar, con una mayor exactitud, el papel del intercambio con las mareas, el flujo de CO₂ con la atmósfera e incluir intercambio de carbono inorgánico particulado.

a) Caño de Sancti Petri

El caño de Sancti Petri es un brazo de mar de unos 18 Km de longitud y una anchura media de 100 m, que comunica la zona sur de la bahía de Cádiz con el océano Atlántico. Esta rodeado de una amplia zona de marismas que ocupan unos 60 Km².

En la zona se ha medido un flujo bentónico medio de carbono inorgánico de 160 mmol m⁻² d⁻¹ (Forja y Gómez-Parra, 1998; este trabajo), por lo que en el caño, con una superficie de 18 10⁵ m², se producen 1.1 10⁸ mol C año⁻¹ como consecuencia de la mineralización de la materia orgánica en el sedimento. Parte de este CID puede ser consumido por el fitoplancton o macrófitos en los procesos fotosintéticos, emitido a la atmósfera y exportado con las mareas a la bahía de Cádiz.

Como se ha descrito en el apartado anterior de esta memoria (Tabla 6.10.), en el caño de Sancti Petri se produce un flujo medio de CO₂ a la atmósfera de 15 mmol m⁻² d⁻¹. Si se considera toda la superficie del caño, anualmente se emiten a la atmósfera 0.1 10⁸ mol C.

El caño de Sancti Petri está fuertemente afectado por las mareas, produciéndose un importante transporte a lo largo de su cauce. De hecho, a la altura del poblado de Sancti Petri (estación SP), se produce una importante entrada de CID de 34.1 10⁸ mol C año⁻¹ procedente del océano Atlántico. Por el norte del caño (estación LC) salen 54.1 mol C año⁻¹ hacia el saco interior de la bahía de Cádiz. Esta última cantidad es muy superior a la suma del CID que entra procedente del océano y a la que se produce a partir de la degradación del CO del sedimento (35.2 10⁸ mol C año⁻¹).

Parte del CID que recibe el sistema se emite a la atmósfera (0.1 10⁸ mol C año⁻¹) y otra parte importante se consume en los procesos fotosintéticos, por lo que debe existir un importante aporte de CID al caño procedente de las zonas de marismas próximas. Éstas se caracterizan por ser muy someras (con una profundidad media inferior a 1 m) y poseen un elevado contenido de materia orgánica (entre el 2.5 y 4 % de carbono orgánico). Bajo estas condiciones se produce una intensa regeneración de carbono inorgánico, con un flujo medio de 175 mmol m⁻² d⁻¹. Si de los 60 Km² que ocupan las zonas de marismas, 40 Km² aproximadamente intercambian agua con el caño a través de canales secundarios, en estas zonas se producen anualmente desde el sedimento 25.6 10⁸ mol C, gran parte de los cuales serán transportados finalmente al caño.

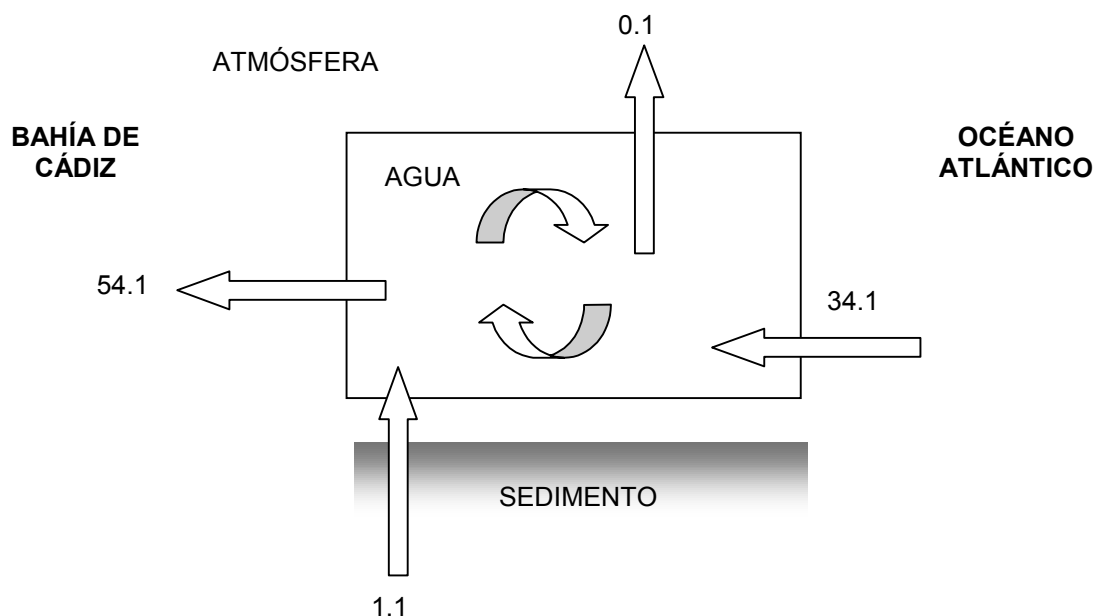


Figura 6.38. Ciclo biogeoquímico del carbono inorgánico en el caño de Sancti Petri. Se presentan los flujos a la atmósfera desde la columna de agua, la producción bentónica, y el intercambio por acción de las mareas. Los flujos están expresados en $10^8 \text{ mol C año}^{-1}$.

En la figura 6.38., se muestra de forma esquematizada el ciclo propuesto para el caño de Sancti Petri.

b) Bahía de Cádiz

Para el establecimiento del ciclo del carbono inorgánico en la bahía de Cádiz se ha utilizado, junto con la base de datos obtenida en esta memoria, la información previa disponible para la zona (Forja et al., 2001).

La bahía de Cádiz es un sistema somero de unos 38 km^2 , de los cuales unos 20 km^2 corresponden a zonas submareales, con una profundidad media de 3.3 m y unos 18 km^2 a zona intermareal, con una profundidad media de 1.5 m .

En la bahía de Cádiz hay importantes entradas de CID, tanto por aportes con las mareas de las zonas próximas, como por regeneración bentónica. La principal entrada de CID

procede del caño de Sancti Petri, ($54.1 \cdot 10^8 \text{ mol C año}^{-1}$). Teniendo en cuenta la superficie cubierta de agua (29 km^2), y considerando un flujo bentónico medio de $160 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para la bahía de Cádiz (Forja y Gómez-Parra, 1998; este trabajo), los sedimentos aportan $16.9 \cdot 10^8 \text{ mol C año}^{-1}$ al agua sobrenadante.

Aproximadamente un 50% de la zona intermareal de la bahía puede considerarse al descubierto, dando lugar a emisiones directas de CO_2 a la atmósfera. Se han analizado las condiciones de la delgada lámina de agua que existe sobre los sedimentos emergidos en distintos instantes y zonas de la bahía de Cádiz. Su espesor es muy variable en función de la rugosidad del sedimento, y durante el verano se han llegado a detectar salinidades superiores a 50 y temperaturas máximas de 35°C . Aunque la variabilidad de los valores obtenidos es alta, para esta lámina de agua puede considerarse que la alcalinidad total está comprendida entre 3 y 8 mM ($5.51 \pm 1.99 \text{ mM}$), y el pH entre 7.5 y 8.3 (7.77 ± 0.11). Bajo estas condiciones, y considerando las variaciones de temperatura y salinidad, las concentraciones de CO_2 disuelto ($[\text{CO}_2]_{\text{sw}}$) oscilan entre $0.4 \cdot 10^{-4}$ y $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ mM}$ ($(1.02 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ mM}$). El flujo directo de CO_2 a través de esta capa límite líquida puede calcularse a partir del modelo simplificado de Liss y Slater (1974):

$$F = \frac{D^0}{\tau} ([\text{CO}_2]_{\text{sw}} - [\text{CO}_2]^*)$$

donde $D^0 = 1.9 \cdot 10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 24°C (Li y Gregory, 1974). Se ha asumido un valor típico del espesor de la interfase $\tau = 100 \mu\text{m}$ ($100.4 \pm 18.0 \mu\text{m}$). Este valor ha sido calculado a partir de un valor medio de la velocidad del viento en la zona de $4.3 \pm 0.4 \text{ m s}^{-1}$ y de un valor medio de temperatura de $19.1 \pm 7.9^\circ\text{C}$ siguiendo el método descrito por Wanninkhof (1992).

La solubilidad del CO_2 ($[\text{CO}_2]^*$) se ha calculado a partir de la salinidad y temperatura (Weiss, 1974), para una presión atmosférica de 1 atm y una fracción molar del CO_2 en la atmósfera de $3.3 \cdot 10^{-4}$ (Millero y Sohn, 1982). De esta forma, los flujos de CO_2 entre el sedimento y la atmósfera en las zonas intermareales al descubierto estarían comprendidos entre 50 y $200 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, con un valor medio de $150 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Para una superficie total de 9 km^2 , el flujo total de CO_2 a la atmósfera es del orden de $4.9 \cdot 10^8 \text{ mol C año}^{-1}$.

Los flujos de CO_2 agua-atmósfera en la zona tienen un valor medio de $15 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Tabla 6.10.). Para una superficie cubierta de agua de 29 km^2 , el flujo de CO_2 desde la columna de agua hacia la atmósfera es de $1.6 \cdot 10^8 \text{ mol C año}^{-1}$, por lo que la bahía de Cádiz, en su conjunto, emite anualmente a la atmósfera $6.5 \cdot 10^8 \text{ mol C}$.

Parte del carbono inorgánico del sistema es exportado con las mareas a otras zonas litorales. En la Fig. 6.39. se muestran las concentraciones de carbono inorgánico medias que entran y salen de la bahía a través de una sección relativamente estrecha (6800 m^2) que limita el intercambio de agua del saco interior de la bahía con el exterior. Las muestras se tomaron 3 horas antes y 3 horas después de pleamares o bajamares en distintos puntos y profundidades. Por término medio, existe una diferencia en la concentración de carbono inorgánico de las aguas que salen de la bahía con relación a las aguas que entran, del orden de 0.0177 mM . Para este conjunto de muestras, la velocidad media de corriente en la zona es de 0.4 m s^{-1} , y la cantidad de carbono inorgánico exportado con las mareas puede estimarse en $7.6 \cdot 10^8 \text{ mol C año}^{-1}$.

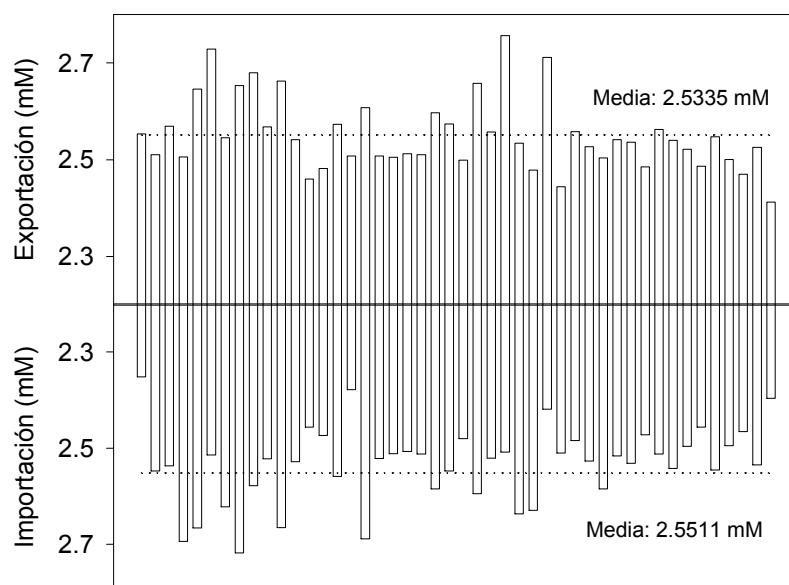


Figura 6.39. Concentración de carbono inorgánico exportado e importado por acción de las mareas en la bahía de Cádiz. El valor neto se ha calculado a partir de la diferencia de las concentraciones medias (0.0177 mM) y se usa para estimar la exportación de carbono inorgánico por la acción de las mareas en la bahía.

A partir de la productividad primaria de estas muestras ($13.7 \pm 6.2 \text{ mg C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), y el volumen de agua de la bahía en condiciones medias de marea ($9 \cdot 10^7 \text{ m}^3$), puede calcularse de forma orientativa un consumo de carbono inorgánico por acción del fitoplancton del orden de $9.2 \cdot 10^8 \text{ mol C año}^{-1}$. Hay que destacar que en los últimos años se ha producido una proliferación importante de macroalgas, especialmente *Ulva* sp., en la bahía, cuyo consumo de CID debe ser bastante considerable y no ha sido cuantificado.

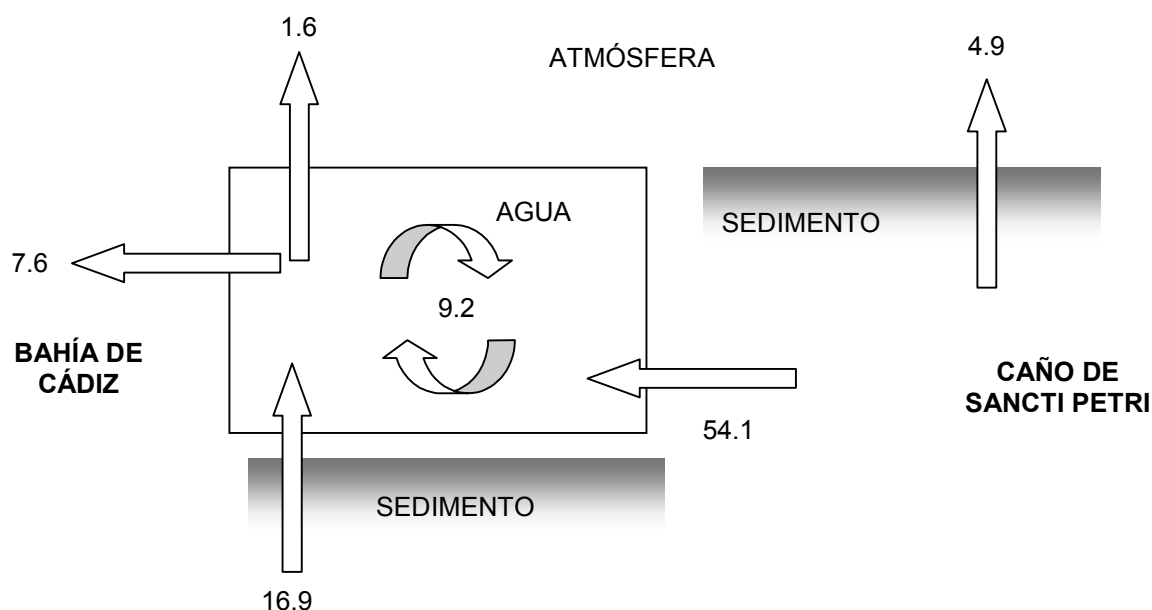


Figura 6.40. Ciclo biogeoquímico del carbono inorgánico en la bahía de Cádiz. Se presentan los flujos a la atmósfera desde las zonas intermareales, la producción bentónica, el consumo en la columna de agua y la exportación por acción de las mareas. Los flujos están expresados en $10^8 \text{ mol C año}^{-1}$.

Estas cantidades se han esquematizado en la Fig. 6.40. Aproximadamente un 53 % del carbono inorgánico que se produce en los sedimentos superficiales, se consume por el fitoplancton y un 9 % se emite a la atmósfera, por lo que el 38 % restante debe ser exportado por las mareas a zonas litorales adyacentes. En el sistema se produce una entrada neta de $71.0 \cdot 10^8 \text{ mol C año}^{-1}$ y una salida de $9.2 \cdot 10^8 \text{ mol C año}^{-1}$, la diferencia ($61.8 \text{ mol C año}^{-1}$) permanece en el sistema. De esta cantidad $9.2 \cdot 10^8$ son consumidos por el fitoplancton, y los $52.6 \text{ mol C año}^{-1}$ restantes pueden ser retirados del medio por

distintos procesos, tales como consumo por parte de macroalgas, o la formación de carbonato cálcico biogénico, muy abundante en los sedimentos de la zona.

c) Estuario del Palmones

El río Palmones tiene una cuenca pequeña, y su estuario comprende un área de unos 0.5 km² y tiene una profundidad media de 1.5 m. Recibe agua fluvial a través de un represamiento del río, con un caudal muy pequeño si se compara con la velocidad con que entra el agua oceánica de la bahía de Algeciras. Por esta razón, el flujo de CID procedente del río puede considerarse despreciable frente a otras cantidades del ciclo.

En esta zona costera tienen gran importancia los procesos de regeneración bentónica de carbono orgánico, que producen unos flujos bentónicos medios de CID de 266 mmol m⁻² d⁻¹. Si consideramos toda la superficie del estuario, la cantidad de CID que se aporta desde el sedimento a la columna de agua es de 0.47 10⁸ mol C año⁻¹.

El flujo medio de CO₂ desde el agua superficial a la atmósfera en esta zona es de 77 mmol m⁻² d⁻¹ (Tabla 6.10.). De esta forma, el sistema emite anualmente 0.14 10⁸ mol C, cantidad que es bastante considerable para la extensión que abarca el estuario.

A partir de los datos disponibles (apartado 6.2.3. de este capítulo), puede considerarse que el estuario del Palmones prácticamente no intercambia carbono inorgánico con las mareas. Por lo tanto, todo lo que se produce en el sistema se consume y se emite a la atmósfera.

En la figura 6.41., se presenta de forma esquematizada el ciclo del carbono inorgánico propuesto para el estuario del Palmones. En torno a un 29 % del carbono inorgánico que se genera en los sedimentos superficiales se emite a la atmósfera, y del 71 % restante (0.33 10⁸ mol C año⁻¹), la gran mayoría se consumirá en los procesos fotosintéticos por el fitoplancton y por las macroalgas y fanerógamas que son abundantes en el estuario, o bien puede precipitar dando lugar a carbonato cálcico biogénico. De hecho, el estuario del Palmones se caracteriza por tener una alta producción (Pérez-Llorens y Niell, 1989a). Teniendo en cuenta que el sistema tiene un área de 0.5 km², la cantidad de carbono consumida es de 796.8 g C m⁻² año⁻¹, que es inferior al valor medio mundial (1800 g C m⁻²

año⁻¹) de producción primaria en estuarios (Kennish, 1996). El valor de consumo de CID en el estuario no es excesivo, si se considera la existencia de importantes poblaciones de *Ulva* sp. en la zona intermareal del estuario, con una producción neta que oscila entre 183 y 4052 g C m⁻² año⁻¹ (Hernández et al., 1997). También pueden existir pequeñas poblaciones de *Zoostera noltii* en la zona, que en épocas de gran proliferación han tenido unos valores medios de producción en todo el estuario de 0.2 10⁸ mol año⁻¹ (Pérez-Llorens et al., 1989). En los últimos años, y como consecuencia de la eutrofización del sistema, ha existido una proliferación importante de las ulvaceas frente a *Zoostera noltii* (Hernández et al., 1997; Clavero et al., 1999).

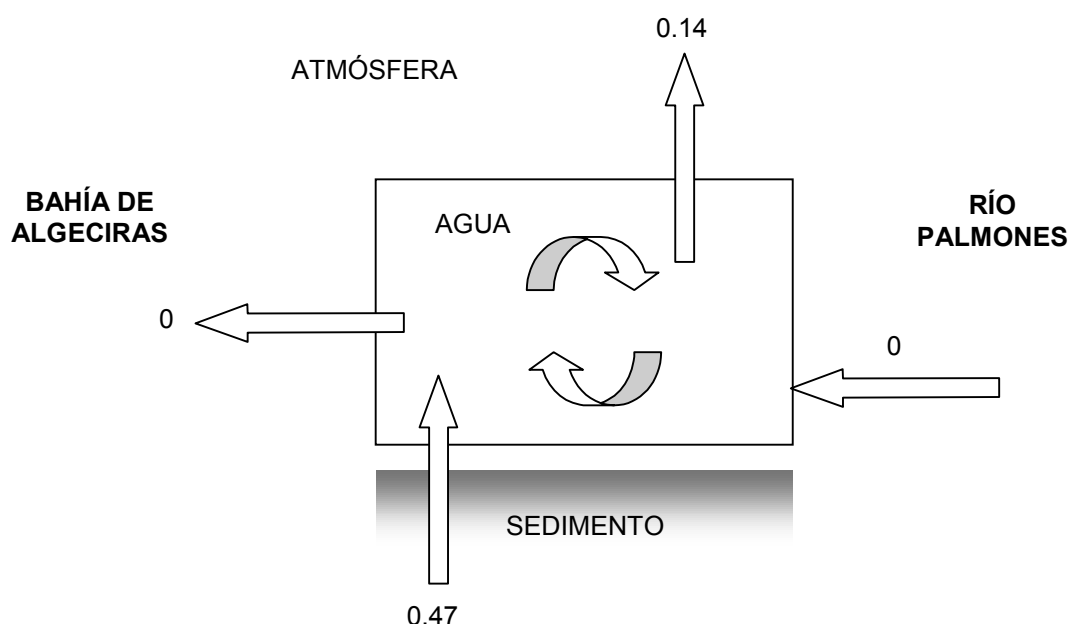


Figura 6.41. Ciclo biogeoquímico del carbono inorgánico en el estuario del Palmones. Se presentan los flujos a la atmósfera desde la columna de agua y la producción bentónica. El intercambio con las mareas y la entrada desde el río pueden considerarse despreciables frente a las otras cantidades del ciclo. Los flujos están expresados en 10⁸ mol C año⁻¹.

d) Estuario del Guadalquivir

La zona estudiada del estuario del Guadalquivir es la situada entre las estaciones GL2 y GL6 (Fig. 2.1.), y abarca un área aproximada de 9.2 km².

De este sistema, únicamente se dispone de datos de intercambio de CID con las mareas y de flujos hacia la atmósfera. En el estuario entran $218.6 \cdot 10^8$ mol C año⁻¹ a través de la estación GL6. Gran parte de este CID junto con el obtenido por la regeneración bentónica (dato que se desconoce) será consumido en la columna de agua, una pequeña parte se emitirá a la atmósfera, se acumulará en el sedimento, y el resto será transportado con las mareas a las zonas costeras próximas.

Los flujos de CO₂ desde la superficie del agua a la atmósfera tienen un valor medio de 52.2 mmol m⁻² d⁻¹ (Tabla 6.10.), que si se extrapolan a toda la zona estudiada, se obtiene que el sistema emite a la atmósfera $1.8 \cdot 10^8$ mol C año⁻¹. Este valor es muy pequeño (sólo un 0.8 %) comparado con el gran aporte de CID del río Guadalquivir a través de la estación GL6.

El estuario exporta con las mareas a las zonas litorales adyacentes una cantidad de $266.8 \cdot 10^8$ mol C año⁻¹ a través de la estación GL2. Este valor es superior al aportado por la estación GL6, por lo que en este sistema hay una producción importante de CID, debida a la regeneración bentónica en el sedimento. Este valor tan alto de la producción bentónica se debe en parte a que en este estuario apenas existen macrófitos y la producción primaria no es excesivamente alta por la gran turbidez que existe debido a la importante carga de material sedimentario que arrastra el río. Por otra parte, en la zona final del estuario existe una disminución del régimen hidrodinámico, que genera la sedimentación de grandes cantidades de material particulado. Aunque tampoco se dispone de datos sobre su composición, es probable que una parte significativa de este material particulado esté formado por carbono inorgánico particulado. No obstante, es necesario verificar esta hipótesis mediante nuevos estudios de las cantidades de CID que son intercambiadas con las mareas.

La figura 6.42. muestra de forma simplificada el ciclo del carbono inorgánico en este tramo estudiado del estuario del Guadalquivir.

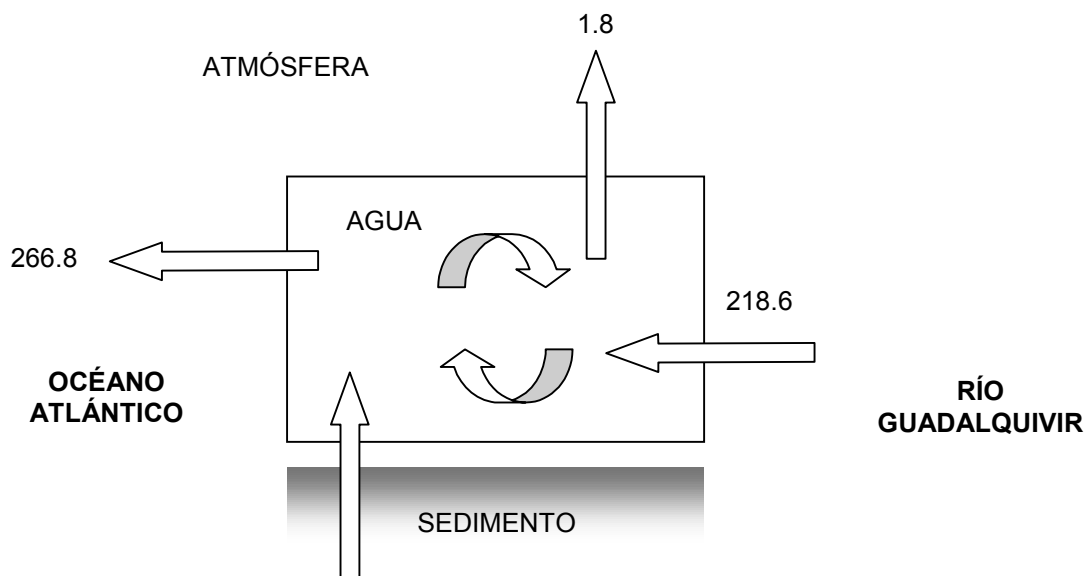


Figura 6.42. Ciclo biogeoquímico del carbono inorgánico en el estuario del Guadalquivir. Se presentan los flujos a la atmósfera desde la columna de agua, la exportación por acción de las mareas y la importación desde el río. Los flujos están expresados en $10^8 \text{ mol C año}^{-1}$.

Importancia de la producción bentónica de carbono inorgánico en los sistemas litorales

El conocimiento actual del ciclo del carbono inorgánico en los sistemas litorales es limitado, fundamentalmente debido a la dificultad de extrapolar los resultados obtenidos a zonas litorales más amplias. Recientemente, Gattuso et al. (1998) han realizado una amplia revisión de la información disponible, incluyendo la cuantificación de procesos como la producción primaria, respiración, calcificación, almacenamiento de carbono y el intercambio con sistemas adyacentes. En las conclusiones de su trabajo, se pone de manifiesto la enorme complejidad de unificar el comportamiento de los sistemas litorales, como consecuencia de la propia variabilidad intrínseca que estos poseen.

Teniendo en cuenta estas limitaciones, se pretende en este apartado final realizar una estimación de la importancia de la producción bentónica en el ciclo del carbono inorgánico. Utilizando la información bibliográfica disponible (Tabla 5.5.) y los datos obtenidos en el trabajo experimental de esta memoria (Tabla 5.4), se ha calculado un valor medio de $111 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para los flujos bentónicos de carbono inorgánico en sistemas costeros (estuarios, zonas dominadas por macrófitos, arrecifes de coral, marismas y manglares). Por otra parte, en los sistemas estudiados en la plataforma continental, y por tanto con una mayor profundidad y a los que accede una menor cantidad de carbono orgánico, se ha estimado un flujo bentónico de $47.2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ a partir de la información incluida en la tabla 5.5.

En la Tabla 6.11 se recoge la extensión y la productividad neta de distintos sistemas costeros (Gattuso et al., 1998), junto con la producción bentónica de carbono inorgánico calculada a partir del flujo bentónico medio de carbono inorgánico. A excepción de los sistemas dominados por los manglares, en los que la productividad primaria es muy elevada, en el resto de los sistemas litorales la producción bentónica de carbono inorgánico excede a su consumo por parte del fitoplancton y algas superiores. Estas zonas podrían considerarse como exportadoras de carbono inorgánico, tanto a sistemas adyacentes como a la atmósfera. La principal causa de que la producción de carbono inorgánico supere a su consumo es el continuo aporte de materia orgánica antropogénica que reciben los sistemas litorales.

Tabla 6.11. Superficie, producción primaria expresada como producción neta del ecosistema (NEP) y producción bentónica media en ecosistemas costeros (con profundidades inferiores a 200 m). El balance está calculado como la diferencia entre la producción bentónica y el consumo (NEP) de carbono inorgánico.

Lugar	Superficie* (10^6 km^2)	NEP* ($10^{12} \text{ mol año}^{-1}$)	Producción bentónica ($10^{12} \text{ mol año}^{-1}$)	Balance ($10^{12} \text{ mol año}^{-1}$)
Estuarios	1.4	-8	56.7	64.7
Dominada por macrófitos	2.0	37	81.0	44.0
Arrecifes de coral	0.6	6	24.3	18.3
Marismas	0.4	7	16.2	9.2
Manglares	0.2	18	8.1	-9.9
Plataforma continental	21.4	171	367.1	196.1
Total	26.0	231	553.6	322.4

*Adaptada de Gattuso et al. (1998).

Si se tiene en cuenta los balances globales de carbono realizados por distintos autores en áreas costeras de profundidades inferiores a 200 m, puede considerarse aceptable la utilización de un flujo bentónico de carbono inorgánico de $111 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para las zonas costeras poco profundas y de $47.2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para sistemas costeros de mayor profundidad. Mackenzie et al., (1998) obtuvieron un valor de producción bentónica de carbono inorgánico de $7.74 \cdot 10^{14} \text{ mol C año}^{-1}$ y Ver et al. (1999) de $7.56 \cdot 10^{14} \text{ mol C año}^{-1}$ para estas zonas. Si se considera el área total de las zonas costeras ($26.0 \cdot 10^6 \text{ km}^2$), el valor medio que se obtiene del flujo bentónico de carbono inorgánico es de $80 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Una idea de la importancia que adquiere la producción bentónica en el ciclo global del carbono inorgánico puede obtenerse comparando sus valores con las emisiones antropogénicas de CO_2 a la atmósfera (Keeling y Shertz, 1992; Sarmiento y Sundquist, 1992). A modo de ejemplo, la producción bentónica en las marismas ($7.3 \cdot 10^{12} \text{ mol C año}^{-1}$), cuya extensión es de tan sólo el 0.08% de la superficie terrestre, supone un 1.6% de las emisiones por utilización de combustibles fósiles. Para las zonas costeras en su conjunto, la producción bentónica ($5.5 \cdot 10^{14} \text{ mol C año}^{-1}$) es similar al valor de las emisiones totales a la atmósfera provocadas por la utilización de combustibles ($5.2 \cdot 10^{14} \text{ mol C año}^{-1}$, Ver et al., en prensa). Asimismo, el balance neto entre producción bentónica y productividad primaria ($3.2 \cdot 10^{14} \text{ mol C año}^{-1}$) es del mismo orden de magnitud que la entrada de CO_2 a la atmósfera por el cambio de uso de las actividades de la tierra (deforestación,) ($1.5 \cdot 10^{14} \text{ mol C año}^{-1}$).

La actual base de datos de los flujos bentónicos de carbono inorgánico no es suficiente para permitir la realización de una cuantificación fiable de la importancia del intercambio agua-sedimento en el ciclo global del carbono inorgánico en los sistemas litorales. Sería necesario tener un mayor número de datos de flujos bentónicos, de productividad primaria neta, de flujos de CO_2 con la atmósfera y de intercambio con las mareas en sistemas costeros para que la modelización del comportamiento del carbono en estas zonas posea una mayor consistencia empírica.

7. CONCLUSIONES

1. Desde un punto de vista metodológico, cabe destacar los algoritmos propuestos para la interconversión de las diferentes escalas de pH, que permite la utilización de la escala y las constantes de disociación más adecuadas para cada muestra según su naturaleza. Asimismo, considerando como el valor más exacto de los flujos difusivos de carbono inorgánico el calculado a partir de la suma de los flujos de las distintas especies, se ha estimado el error cometido al utilizar la difusión del HCO_3^- como único mecanismo de transporte en el agua intersticial. Este error en todos los casos fue inferior al 2.5 % y simplifica en gran medida la obtención de los flujos difusivos.
2. El aumento progresivo de la concentración de carbono inorgánico con la profundidad en el agua intersticial sugiere la existencia de una degradación continua de la materia orgánica, al menos en los primeros 30 cm de los sedimentos costeros estudiados. Los perfiles verticales de concentración de SO_4^{2-} en el agua intersticial ponen de manifiesto la importancia de la sulfatorreducción como mecanismo de degradación de la materia orgánica, fundamentalmente en los sistemas del sur de la península Ibérica. En todos los casos, existe un grado de saturación de CaCO_3 muy alto, en numerosas ocasiones superiores a 100 a profundidades relativamente pequeñas.
3. Los valores de los flujos de carbono inorgánico medidos con cámaras bentónicas han sido muy diferentes entre unos lugares y otros. Se han encontrado, también, importantes diferencias dentro de un mismo sistema litoral debido a la variabilidad de las características hidrodinámicas e hidrográficas de cada zona concreta. Además de la producción de dióxido de carbono en la degradación de la materia orgánica, existe una contribución a los flujos de carbono inorgánico por la disolución del CaCO_3 biogénico en la capa más superficial del sedimento, provocada por la acidificación del agua intersticial, que se produce como consecuencia de la degradación aeróbica de la materia orgánica y la nitratorreducción.
4. Los valores del cociente de la respiración bentónica (CQR) -expresado como la relación entre los flujos bentónicos in situ de carbono inorgánico y oxígeno- son también muy variables, y en la mayoría de los casos superiores a 1. Esto indica una importante participación de rutas metabólicas anaeróbicas en la degradación de la

materia orgánica, especialmente cuando la temperatura es elevada o existe un aporte importante de materia orgánica al sedimento.

5. Se ha constatado la existencia de importantes ritmos circadianos y gradientes verticales en la concentración de carbono inorgánico y oxígeno en la columna de agua de los sistemas más confinados. Estas variaciones espacio-temporales, de pequeña escala y de periodo corto, se producen como consecuencia del balance entre la fotosíntesis y los flujos bentónicos de carbono y oxígeno, y se manifiestan en aquellos lugares en los que la ausencia de turbulencias, provocadas por la acción de las corrientes de marea, hace que la difusión predomine como mecanismo de transporte en la lámina de agua. En algunos casos se ha detectado que la sulfatorreducción provoca importantes flujos de sulfuro a través de la interfase agua-sedimento, superándose puntualmente los $350 \text{ mmol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$.
6. El intercambio de carbono inorgánico con las mareas entre los distintos ecosistemas estudiados y su entorno marino más próximo, muestra que existen notables diferencias entre unos lugares y otros. Cabe destacar la zona de esteros de la bahía de Cádiz, que aporta $54.1 \cdot 10^8 \text{ mol año}^{-1}$ de carbono inorgánico al saco interior de la bahía o el estuario del Guadalquivir, que exporta al mar más de $266 \cdot 10^8$ moles de carbono inorgánico al año. En otros lugares, como el estuario del Palmones, no se aprecian diferencias entre la cantidad que entra y la que sale del sistema con las mareas.
7. Todos los sistemas estudiados actúan en su conjunto como fuentes de carbono inorgánico a la atmósfera. Como valor medio emiten más de $70 \text{ mmol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$, aunque existen importantes diferencias dentro de cada sistema, en función principalmente, de la salinidad. Los flujos hacia la atmósfera son especialmente altos en las zonas más internas de los estuarios, mientras que las regiones de mayor salinidad, presentan flujos menores o incluso pueden actuar como sumideros de carbono. Por otra parte, las emisiones de CO_2 a la atmósfera poseen importantes variaciones a lo largo del día, dependiendo de la importancia relativa de los procesos de fotosíntesis y respiración en la columna de agua, y del metabolismo del sedimento.
8. En las aproximaciones que se presentan a los ciclos del carbono inorgánico en los sistemas del sur, puede apreciarse la importancia de la producción bentónica en la

dinámica del carbono inorgánico. No obstante, la información obtenida es limitada y es necesario ampliar la base de datos disponible con secuencias temporales más amplias que incluyan además medidas de la productividad primaria y bentónica, de procesos de disolución/formación de CaCO_3 biogénico y de intercambio con las mareas de carbono inorgánico particulado.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Abril, G., Etcheber, H., Borges, A.V. y Frankignoulle, M., 2000. Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt estuary. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 330: 761-768.
- Alperin, M.J., Martens, C.S., Albert, D.B., Suayah, I.B., Benninger, L.K., Blair, N.E. y Jahnke, R.A., 1999. Benthic fluxes and porewater concentration profiles of dissolved organic carbon in sediments from the North Carolina continental slope. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 427-448.
- Aller, R.C., 1980a. Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound.I. Decomposition and nutrient element geochemistry (S, N, P). *Adv. Geophys.*, 22: 237-350.
- Aller, R.C., 1980b. Quantifying solute distributions in the bioturbated zone of marine sediments by defining an average microenvironment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 299-322.
- Aller, R.C. y Yingst, J.Y., 1980. Relationships between microbial distributions and the anaerobic decomposition of organic matter in surface sediments of Long Island Sound, USA. *Mar. Biol.*, 56: 29-42.
- Aller, R.C. y Benninger, L.K., 1981. Spatial and temporal patterns of dissolved ammonium, manganese and silica fluxes from bottom sediments of Long Island Sound, USA. *J. Mar. Res.*, 39: 295-314.
- Aller, R.C., Mackin, J.E., Ullman, W.J., Chen-Hou, W., Shing-Min, T., Jian-Cai, J., Yong-Nian, S. y Jia-Zhen, H., 1985. Early chemical diagenesis, sediment-water solute exchange, and storage of reactive organic matter near the mouth of the Changjiang, East China Sea. *Cont. Shelf Res.*, 4: 227-251.
- Aller, R.C. y Mackin, J.E., 1989. Open-incubation, diffusion methods for measuring solute reaction rates in sediments. *J. Mar. Res.*, 47: 411-440.
- Aller, R.C., 1990. Bioturbation and manganese cycling in hemipelagic sediments. *Phil Trans. R. Soc. Lond. Ser. A*, 331: 51-58.
- Aller, R.C., 1994. The sedimentary manganese cycle in Long Island Sound: Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂, and C_{org} flux on diagenetic reaction balances. *J. Mar. Res.*, 52: 259-295.
- Aller, R.C., Blair, N.E., Xia, Q. y Rude, P.D., 1996. Remineralization rates, recycling, and storage of carbon in Amazon shelf sediments. *Cont. Shelf Res.*, 16: 753-786.

- Amengual, P. y Castellví, J., 1983. Etude du cycle soufre dans l'eau et le sediments du plateau continental (Golfe de Valencie, Espagne). *Rapp. Comn. Int. Mer. Médit.*, 27: 25-26.
- Andersen, F.O. y Hargrave, B.T., 1984. Effects of *Spartina detritus* enrichment on aerobic/anaerobic benthic metabolism in an intertidal sediment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 16: 161-171.
- Andersen, F.O. y Kristensen, E., 1988. The influence of macrofauna on estuarine benthic community metabolism: a microcosm study. *Mar. Biol.*, 99: 591-603.
- Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, A., Rutgers van der Loeff, M.M., Sundby, B. y Westerlund, S.F.G., 1986. Benthic respiration measured by total carbonate production. *Limnol. Oceanogr.*, 31: 319-329.
- Andrews, D. y Bennett, A., 1981. Measurements of diffusivity near the sediment-water interface with a fine-scale resistivity probe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 2169-2175.
- Archer, D., Emerson, S. y Reimers, C., 1989. Dissolution of calcite in deep-sea sediments: pH and O₂ microelectrode results. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2831-2845.
- Archer, D. y Devol, A., 1992. Benthic oxygen fluxes on the Wahsington shelf and slope: A comparison of in situ microelectrode and chamber flux measurements. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 614-629.
- Bakker, D.C.E., de Baar, H.J.W. y de Wilde, H.P.J., 1996. Dissolved carbon dioxide in Dutch coastal waters. *Mar. Chem.*, 55: 247-263.
- Balzer, W., Grasshoff, K., Dieckmann, P., Haardt, H. y Petersohn, U., 1983. Redox-turnover at the sediment-water interface studied in a large bell jar system. *Oceanol. Acta*, 6: 337-344.
- Balzer, W., von Bodungen, B. y Pollehne, F., 1985. Benthic degradation of organic matter and regeneration of nutrients in shallow water sediments of Mactan, Philippines. *The Philippine Scientist*, 22: 30-41.
- Barbanti, A., Bergamini, M.C., Frascari, F., Miserocchi, S., Ratta, M. y Rosso, G., 1995. Diagenetic processes and nutrient fluxes at the sediment-water interface, northern Adriatic Sea, Italy. *Mar. Freshwater Res.*, 46: 55-67.
- Bates, R.G. y Culberson, H., 1977. Hydrogen ions and the thermodynamic state of marine systems. En: *The fate of fossil fuel CO₂ in the oceans* (N.R. Andersen y A. Malahoff, Eds.). Plenum, pp: 45-61.

- Bates, R.G. y Macaskill, J.B., 1975. Acid-base measurement in seawater. En: *Analytical Methods in Oceanography, Advances in Chemistry Series 147*. Am. Chem. Soc. (T.P.R. Gibb, Jr, Ed.). Washington, pp: 110-123.
- Bates, R.G., 1973. *Determination of pH, Theory and Practice*. Wiley, New York, NY, 2ª ed., 479 pp.
- Bates, R.G. y Calais, G., 1981. Thermodynamics of the dissociation of BisH^+ in seawater from 5 to 40°C. *J. Solut. Chem.*, 10: 269-279.
- Bender, M.L. y Heggie, D.T., 1984. Fate of organic carbon reaching the deep sea floor : a status report. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 977-986.
- Benoit, G., Otkay-Marshall, A., Cantu, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O. y Santshi, P.H., 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al y Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.*, 45: 307-336.
- Berelson, W.M. y Hammond, D.E., 1986. The calibration of a new free-vehicle benthic flux chamber for use in the deep sea. *Deep-Sea Res.*, 33: 1439-1454.
- Berelson, W.M., Hammond, D.E. y Johnson, K.S., 1987. Benthic fluxes and the cycling of biogenic silica and carbon in two southern California borderland basins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1345-1363.
- Berelson, W.M., Heggie, D., Longmore, A., Kilgore, T., Nicholson, G. y Skyring, G., 1998. Benthic nutrient recycling in Port Phillip Bay, Australia. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 46: 917-934.
- Berner, R.A., 1964. An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1497-1503.
- Berner, R.A., Scott, M.R. y Thomlinson, C., 1970. Carbonate alkalinity in the porewaters of anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 15: 544-549.
- Berner, R.A., 1974. Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus, and silicon in anoxic marine sediments. En: *The Sea* (E.D., Goldberg, ed.). Wiley, Nueva York, Vol. 5: 427-450.
- Berner, R.A., 1976. Inclusion of adsorption in the modelling of early diagenesis. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 29: 333-340.
- Berner, R.A., 1980. *Early Diagenesis. A Theoretical Approach*, Princenton University Press, Princenton, NJ, 241 pp
- Berner, R.A., 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. *Am. J. Sci.*, 282: 451-473.

- Berner, R.A. y Westrich, J.T., 1985. Bioturbation and the early diagenesis of carbon and sulfur. *Am. J. Sci.*, 285: 183-206.
- Blackburn, T.H., 1980. Seasonal variations in the rate of organic N mineralization in anoxic marine sediments. *Colloq. Int. CNRS*, 293: 173-183.
- Blasco, J., 1985. Estudio de las actividades potenciales amonificadora, sulfooxidante y sulfatorreductora en las aguas y sedimentos de la Bahía de Cádiz y su zona de esteros y salinas. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. 301 pp.
- Blasco, J., Establier, R., Flores, V. y Gómez, A., 1986. Amonificación en aguas y sedimentos de la Bahía de Cádiz. *Inv. Pesq.*, 50: 297-307.
- Boehme, S.E., Sabine, C.L. y Reimers, C.E., 1998. CO₂ fluxes from a coastal transect: a time-series approach. *Mar. Chem.*, 63: 49-67.
- Borges, A.V. y Frankignoulle, M., 1999. Daily and seasonal variations of the partial pressure of CO₂ in surface seawater along Belgian and Dutch coastal areas. *J. Mar. Sys.*, 19: 251-266.
- Boucher G., Clavier, J. y Garrigue, C., 1994. Oxygen and carbon dioxide fluxes at the water-sediment interface of a tropical lagoon. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 107: 185-193.
- Boudreau, B.P., 1984. On the equivalence of non-local and radial-diffusion models for porewater irrigation. *J. Mar. Res.*, 42: 731-735.
- Boudreau, B.P., 1987. A steady-state diagenetic model for dissolved carbonate species and pH in the porewaters of oxic and suboxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1985-1996.
- Boudreau, B.P., 1991. Modelling the sulfide-oxygen reaction and associated pH gradients in porewaters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 145-159.
- Boudreau, B.P., Canfield, D. y Mucci, A., 1992. Early diagenesis in marine sapropel, Mangrove Lake, Bermuda. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 1738-1753.
- Boudreau, B.P., 1996. A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Comput. Geosci.*, 22: 479-496.
- Boudreau B.P. 1998. Mean mixed depth of sediments. The wherefore and the why. *Limnol. Oceanogr.*, 43: 524-526.
- Boudreau, B.P., Mucci, A., Sundby, B., Luther, G.W. y Silverberg, N., 1998. Comparative diagenesis at three sites on the Canadian continental margin. *J. Mar. Res.*, 56: 1259-1284.
- Bowman, G.T. y Delfino, J.J., 1980. Sediment oxygen demand techniques: a review and comparison of laboratory and *in situ* systems. *Water Res.*, 14: 491-499.
- Boynton, W.R., Kemp, W.M., Osborne, C.G., Kaumeyer, K.R. y Jenkins, M.C., 1981.

- Influence of water circulation rate on *in situ* measurements of benthic community respiration. Mar. Biol., 65: 185-190.
- Boynton, W.R. y Kemp, W.M., 1985. Nutrient regeneration and oxygen consumption by sediments along an estuarine salinity gradient. Mar. Ecol. Prog. Ser., 23: 45-55.
- Brasse, S., Reimer, A., Seifert, R. y Michaelis, W., 1999. The influence of intertidal mudflats on the dissolved inorganic carbon and total alkalinity distribution in the German Bight, southeastern North Sea. J. Sea Res., 42: 93-103.
- Breland, J.A. y Byrne, R.H., 1993. Spectrophotometric procedures for determination of sea water alkalinity using bromocresol green. Deep-Sea Res., 40: 629-641.
- Brisou, J., 1982. Techniques d'étude enzymatique des sediments marins. Ann. Inst. Michel Pacha, 13: 30-46.
- Broecker, W.S. y Peng, T.H., 1974. Gas exchange rates between air and sea. Tellus, 26: 21-35.
- Broecker, W.S. y Peng T.H., 1992. Interhemispheric transport of carbon dioxide by ocean circulation. Nature, 356: 587-589.
- Burdige, D.J. y Martens, C.S., 1990. Biogeochemical cycling in a organic-rich coastal marine basin: 11. The sedimentary cycling of dissolved, free amino acids. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 3033-3052.
- Burdige, D.J., Berelson, W.M., Coale, K.H., McManus, J. y Johnson, K.S., 1999. Fluxes of dissolved organic carbon from California continental margin sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 63: 1507-1515.
- Burns, P.A. y Salomon, M., 1969. Phosphate adsorption by Kaolin in saline environments. Proc. Nat. Shellfish. Ass., 59: 121-125.
- Byrne, R.H. y Breland, J.A. 1989. High precision multiwavelength pH determinations in seawater using cresol red. Deep-Sea Res., 36: 803-810.
- Byrne, R.H., McElliot, S., Feely, R.A. y Millero, F.J., 1999. The role of pH_T measurements in marine CO₂-system characterizations. Deep-Sea Res. I, 46: 1985-1997.
- Cai, W. y Reimers, C.E., 1993. The development of pH and pCO₂ microelectrodes for studying the carbonate chemistry of pore waters near the sediment-water interface. Limnol. Oceanogr., 38: 1762-1773.
- Cai, W.-J., Reimers, C.E. y Shaw, T., 1995. Microelectrode studies of organic carbon degradation and calcite dissolution at a California Continental rise site, Geochim. Cosmochim. Acta, 59: 497-511.

- Cai, W.-J., Wang, Y. y Hodson, R.E., 1998. Acid-base properties of dissolved organic matter in the estuarine waters of Georgia, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 473-483.
- Cai, W.-J., Zhao, P. y Wang, Y., 2000. pH and pCO₂ microelectrode measurements and the diffusive behavior of carbon dioxide species in coastal marine sediments. *Mar. Chem.*, 70: 133-148.
- Callender, E. y Hammond, D.E., 1982. Nutrient exchange across the sediment-water interface in the Potomac River estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 15: 395-413.
- Canfield, D.E., 1989a. Reactive iron in marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 619-632.
- Canfield, D.E., 1989b. Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments. *Deep-Sea Res.*, 36(1): 121-138.
- Canfield, D.E. y Des Marais, D.J., 1991. Aerobic Sulfate Reduction in Microbial Mats. *Science*, 251: 1471-1473.
- Canfield, D.E., Jørgensen, B.B., Fossing, H., Glud, R., Gundersen, J., Ramsing, N.B., Thamdrup, B., Hansen, J.W., Nielsen, L.P. y Hall, P.O.J. 1993a. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Mar. Geol.*, 113: 27-40.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B. y Hassen, J.W., 1993b. The anaerobic degradation of organic matter in danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulphate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3867-3883.
- Canfield, D.E., 1993c. Organic matter oxidation in marine sediments. En: *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change* (R. Wollast, F.T. Mackenzie y L. Chou, Eds.). Springer, Berlin. NATO ASI Series, 14: 333-363.
- Capone, D.G. y Kiene, R.P., 1988. Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: contrasts in anaerobic catabolism. *Limnol. Oceanogr.*, 33: 725-749.
- Carrit, D.E. y Goodgal, S., 1954. Sorption reactions and some ecological implications. *Deep-Sea Res.*, 1: 224-243.
- Castellví, J., Amengual, P. y Cano, M., 1981. Aspectos microbiológicos del estudio oceanográfico en la Plataforma continental. IV. Ciclo del azufre. *Inv. Pesq.* 45: 415-432.
- Cermelj, B., Ogring, N. y Faganeli, J., 2001. Anoxic mineralization of biogenic debris in near-shore marine sediments (Gulf of Trieste, northern Adriatic). *Sci. Total Environ.*, 266: 143-152.

- Ciceri, G., Maran, S., Martinotti, W. y Queirazza, G., 1992. Geochemical cycling of heavy metals in a marine coastal area: Benthic flux determination from pore water profiles and *in situ* measurements using benthic chambers. *Hydrobiologia*, 235/236: 501-517.
- Clavero, V., Izquierdo, J.J., Palomo, L., Fernández, J.A. y Niell, F.X., 1999. Water management and climate changes increases the phosphorus accumulation in the small shallow estuary of the Palmones River (Southern Spain). *Sci. Tot. Environ.*, 228: 193-202.
- Clayton, T.D. y Byrne, R.H., 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogenion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Res.*, 40: 2115-2129.
- Cooper, A.B., 1984. Activities of benthic nitrifiers in streams and their role in oxygen consumption. *Microb. Ecol.*, 10: 317-334.
- Covington, A.K., Bates, R.G. y Durst, R.A., 1985. Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology. *Pure Appl. Chem.*, 57: 531-542.
- Cramer, A., 1989. A common artefact in estimates of benthic community respiration caused by the use of stainless steel. *Neth. J. Sea Res.*, 23: 1-6.
- Crill, P.M. y Martens, C.S., 1983. Spatial and temporal fluctuations of methane production in anoxic coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 28: 1117-1130.
- Crill, P.M. y Martens, C.S., 1987. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 6. Temporal and spatial variations in sulfate reduction rates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1175-1186.
- Culberson, C.H., y Pytkowicz, R.M., 1973. Ionization of water in sea water. *Mar. Chem.*, 1: 309-316.
- Culberson C.H., 1981. Direct Potentiometry. En: *Marine Electrochemistry* (M. Whilfield y J. Jagner, Eds.). John Wiley and Sons Ltd. Boca Ratón, Florida, pp: 187-261.
- Cutter, G.A. y Velinsky, D.J., 1988. Temporal variations of sedimentary sulfur in a Delaware salt marsh. *Mar. Chem.*, 23: 311-327.
- Chanton, J.P., Martens, C.S. y Goldhaber, M.B., 1987. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 7. Sulfur mass balance, oxygen uptake and sulfide retention. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1187-1199.
- Charpy-Roubaud, C., Charpy, L. y Sarazin, G., 1996. Diffusional nutrient fluxes at the sediment-water interface and organic matter mineralization in an atoll lagoon (Tikehau, Tuamotu Archipelago, French Polynesia). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 132: 181-190.

- Childress, J.J., Gluck, D.L., Carney, R.S. y Gowing, M.M., 1989. Benthopelagic biomass distribution and oxygen consumption in a deep-sea benthic boundary layer dominated by gelatinous organisms. *Limnol. Oceanogr.*, 34: 913-930.
- Christensen, J.P. y Rowe, G.T., 1984. Nitrification and oxygen consumption in northwest Atlantic deep-sea sediments. *J. Mar. Res.*, 42: 1099-1116.
- Christensen, J.P., Devol, A.H. y Smethie, Jr., E.M., 1984. Biological enhancement of solute exchange between sediments and bottom water on the Washington continental shelf. *Cont. Shelf Res.*, 3: 9-23.
- Christensen, J.P., Murray, J.W., Devol, A.H. y Codispoti, L.A., 1987. Denitrification in continental Shelf sediments as major impact on the oceanic nitrogen budget. *Global Biogeochem. Cycles*, 1: 97-116.
- Christensen, B., Vedel, A. y Kristensen, E., 2000. Carbon and nitrogen fluxes in sediment inhabited by suspension-feeding (*Nereis diversicolor*) and non-suspension-feeding (*N. virens*). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 192: 203-217.
- Dale, N.G., 1974. Bacterial in intertidal sediments: factor related to their distribution. *Limnol. Oceanogr.*, 19: 509-518.
- Davies, J.M., 1975. Energy flow through the benthos in a Scottish sea loch. *Mar. Biol.*, 31: 353-362.
- De Beer, D., Glud, A., Epping, E. y Kühl, M., 1997. A fast-responding CO₂ microelectrode for profiling sediments, microbial mats, and biofilm. *Limnol. Oceanogr.*, 42: 1590-1600.
- DeGrandpre, M.D., Hammar, T.R., Wallace, D.E.R. y Wirick, C.D., 1997. Simultaneous mooring-based measurements of seawater CO₂ and O₂ off Cape Hatteras, North Carolina. *Limnol. Oceanogr.*, 42: 21-28
- D'Elia, C.F., Nelson, D.M. y Boynton, W.R., 1983. Chesapeake Bay nutrient and plankton dynamics: III. The annual cycle of dissolved silicon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1945-1955.
- DeValls, T.A. y Dickson, A.G., 1998. The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ("tris") in synthetic sea water. *Deep-Sea Res. I*, 45: 1541-1554.
- DeValls, T.A. y Dickson, A.G., 2000. La determinación de la primera constante de disociación del ácido carbónico en agua de mar (S = 35, T = 25°C). *Sem. Ibérico Qui. Mar.*, 9: 3-9.
- Devol, A.H., 1987. Verification of flux measurements made with *in situ* benthic chambers. *Deep-Sea Res.*, 34: 1007-1026.

- Devol, A.H., 1991. Direct measurement of nitrogen gas fluxes from continental shelf sediments. *Nature*, 349: 319-321.
- Devol, A.H. y Christensen, J.P., 1993. Benthic fluxes and nitrogen cycling in sediments of the continental margin of the eastern North Pacific. *J. Mar. Res.*, 51: 345-372.
- Dhakar, S.P. y Burdige, D.J., 1996. A coupled, non-linear, steady-state model for early diagenetic processes in pelagic sediments. *Am. J. Sci.*, 296: 296-330.
- Dickson, A.G. y Riley, J.P., 1979. The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base.I. The ionic product of water (K_w). *Mar. Chem.*, 7: 89-99.
- Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, 28: 609-623.
- Dickson, A.G., 1984. pH scales and and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2299-2308.
- Dickson, A.G. y Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Res.*, 34: 1733-1743.
- Dickson, A.G., 1993. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Res. I*, 40: 107-118.
- DOE, 1994. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2, A.G. Dickson & C. Goyet, eds. ORNL/CDIAC-74.
- Doering, P.H., Kelly, J.R., Oviatt, C.A. y Sowers, T., 1987. Effect of the hard clam *Mercenaria mercenaria* on benthic fluxes of inorganic nutrients and gases. *Mar. Biol.*, 94: 377-383.
- Dollar, S.J., Smith, S.V., Vink, S.M., Obrebski, S. y Hollibaugh, J.T., 1991. Annual cycle of benthic nutrient fluxes in Tomales Bay, California, and contribution of the benthos to total ecosystem metabolism. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 79: 115-125.
- Edberg, N. y Hofsten, B. von, 1973. Oxygen uptake of bottom sediments studied *in situ* and in the laboratory. *Water Res.*, 7: 1285-1294.
- Edenborn, H.M., Silverberg, N., Mucci A. y Sundby, B., 1987. Sulfate reduction in deep coastal marine sediments. *Mar. Biol.*, 21: 329-345.
- El Rayis, O.A., 1985. Re-assessment of the titration methods for determination of organic carbon in recent sediments. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.*, 29: 45-47.
- Elderfield, H., Luedtke, N., McCaffrey, R.K. y Bender, M., 1981. Benthic flux studies in Narragansett Bay. *Am. J. Sci.*, 281: 768-787.

- Eldridge, P.M. y Morse, J.W., 2000. A diagenetic model for sediment-seagrass interactions. *Mar. Chem.*, 70: 89-103.
- Emerson, S. y Bender, M., 1981. Carbon fluxes at the sediment-water interface of the deep-sea: calcium carbonate preservation. *J. Mar. Res.*, 39: 139-162.
- Emerson, S., Jahnke, R. y Heggie, D., 1984. Sediment-water exchange in a shallow water estuarine sediment. *J. Mar. Res.*, 42: 709-730.
- Emerson, S., 1985. Organic carbon preservation in marine sediments. En: *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present* (E.T. Sundquist y W.S. Broecker, Eds.) American Geophysical Union, Washington, D.C., pp: 78-87.
- Fisher, T.R., Carlson, P.R. y Barber, R.T., 1982. Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 14: 101-116.
- Flint, R.W. y Kamykowski, D., 1984. Benthic nutrient regeneration in South Texas Coastal waters. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 18: 221-230.
- Flint, R.W., 1985. Coastal ecosystem dynamics: relevance of benthic processes. *Mar. Chem.*, 16: 351-367.
- Florek, R.J. y Rowe, G.T., 1983. Oxygen consumption and dissolved inorganic nutrient production in marine coastal and shelf sediments of the Middle Atlantic Bight. *Int. Revue Ges. Hydrobiol.*, 68: 73-112.
- Fogg, G.E., 1975. Primary Productivity. En: *Chemical Oceanography* (J.P. Riley y G. Skirrow, Eds.) Academic Press, New York, 2: 385-453.
- Forja, J.M., Gómez-Parra, A. y Blasco, J., 1990. Ritmos circadianos y perfiles verticales en un ecosistema litoral somero. *Scient. Mar.*, 54: 9-18.
- Forja, J.M., 1991. Regeneración bentónica de nutrientes en la Bahía de Cádiz. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz. 300 pp.
- Forja, J.M., Blasco, J. y Gómez-Parra, A., 1994. Spatial and seasonal variation of "in situ" benthic fluxes in the Bay of Cádiz (SW Spain). *Estuar. Coastal Shelf Sci.*, 39: 127-141.
- Forja, J.M. y Gómez-Parra, A., 1998. Measuring nutrient fluxes across the sediment-water interface using benthic chambers. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 164: 95-105.
- Forja, J.M., Ortega, T., DelValls, T.A., Gómez-Parra, A., 2001. Influence of benthic regeneration on the biogeochemical cycle of CO₂ in littoral ecosystems. *Cienc. Mar.*, 27: 311-333.
- Frankignoulle, M. y Bouqueneau, J.M., 1992. Daily and yearly variations of total inorganic carbon in a productive coastal area. *Estuar. Coast. Shelf. S.*, 30: 79-89.

- Frankignoulle, M. y Gattuso J.P., 1993. Air-sea CO₂ exchange in coastal ecosystems. En: Interactions of C, N, P and S Biochemical Cycles and Global Change (R. Wollast et al., Eds.). Springer-Verlag, Berlin, pp: 233-248.
- Frankignoulle, M., Bourge, I. y Wollast, R., 1996. Atmospheric CO₂ fluxes in a highly polluted estuary (the Scheldt). *Limnol . Oceanogr.*, 41: 365-369.
- Frankignoulle, M., Abril, G., Borges, A., Bourge, I., Canon, C., Delille, B., Libert, E. y Théate, J-M., 1998. Carbon Dioxide Emissions from European Estuaries. *Science*, 282: 434-436.
- Frankignoulle, M., Borges, A. y Biondo, R., 2000. A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments. *Wat. Res.*, 35: 1344-1347.
- Friederich, G.E., Brewer, P.G., Herlien, R. y Chavez, F.P., 1995. Measurement of the sea surface partial pressure of CO₂ from a moored buoy. *Deep- Sea Res.*, 4: 1175-1186.
- Friedl, G., Dinkel, C. y Wehrli, B., 1998. Benthic fluxes of nutrients in the northwestern Black Sea. *Mar. Chem.*, 62: 77-88.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. y Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1075-1090.
- Frutos, M., Gómez-Parra, A. y Establier, R., 1989. Distribución de la actividad fosfatásica en un estero de la Bahía de Cádiz. *Sem. Qui. Mar.*, 4: 67-68.
- Frutos, M., 1995. Actividades fosfatásicas potenciales en aguas y sedimentos de la Bahía de Cádiz. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz. 170 pp.
- Fuhrmann, R. y Zirino, A., 1988. High-resolution determination of the pH of seawater with a flow-through system. *Deep-Sea Res.*, 35: 197-208.
- Gaillard, J.F., Jeandel, C., Michard, G., Nicolas, E. y Renard, D., 1986. Interstitial water chemistry of Villefrance Bay sediments: trace metal diagenesis. *Mar. Chem.*, 18: 233-247.
- Gaillard, J.-F., Pauwels, H. y Michard, G., 1989. Chemical diagenesis in coastal marine sediments. *Oceanol. Acta*, 12: 175-187.
- Gattuso, J.P., Frankignoulle, M. y Wollast, R., 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29: 405-434.

- Gaudette, H.E., Flight, W.R., Torner, L. y Folger, D.W. ,1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentology and Petrology*, 44: 249-253.
- Gibbs, R.J., 1981. Sites of the rivers derived sedimentation in the ocean. *Geology*, 9: 77-80.
- Giblin, A.E., Hopkins, C.S. y Tucker, J., 1997. Benthic metabolism and nutrient cycling in Boston Harbor, Massachusetts. *Estuaries*, 20: 346-364.
- Giggenbach, W., 1971. Optical spectra of highly alkaline sulfide solutions and the second dissociation constant of hydrogen sulfide. *Inorg. Chem.*, 10: 1333-1338.
- Giordani, P., Hammond, D.E., Berelson, W.M., Montanari, G., Poletti, R., Milandri, A., Frignani, M., Langone, L., Ravaioli, M., Rovatti, G. y Rabbi, E., 1992. Benthic fluxes and nutrient budgets for sediments in the Northern Adriatic Sea: burial and recycling efficiencies. *Sci. Total Environ. Suppl.* 1992: 251-275.
- Glud, R.N., Gundersen, J.K., Jørgensen, B.B., Revsbech, N.P. y Shulz, H.D. 1994a. Diffusive and total oxygen uptake of deep-sea sediments in the eastern South Atlantic Ocean: *in situ* and laboratory measurements. *Deep-Sea Res. I*, 41: 1767-1788.
- Glud, R.N., Gundersen, J.K., Revsbech, N.P. y Jørgensen, B.B., 1994b. Effects on the benthic diffusive boundary layer imposed by microelectrodes. *Limnol. Oceanogr.*, 39: 462-467.
- Glud, R.N., Jensen, K. y Revsbech, N.P., 1995. Diffusivity in surficial sediments and benthic mats determined by use of a combined N_2O - O_2 microsensor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 231-237.
- Glud, R.N., Foster, S. y Huettel, M., 1996a. Influence of radial pressure gradients on solute exchange in stirred benthic chambers. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 141: 303-311.
- Glud, R.N., Ramsing, N.B., Gundersen, J.K. y Klimant, I., 1996b. Planar optodes: a new tool for fine scale measurements of two-dimensional O_2 distribution in benthic communities. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 140: 217-226.
- Glud, R.N., Holby, O., Hoffmann, F. y Canfield, D.E., 1998. Benthic mineralization and exchange in Arctic sediments (Svalbard, Norway). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 173: 237-251.
- Glud, R.N., Gundersen, J.K. y Holby O., 1999. Benthic *in situ* respiration in the upwelling area off central Chile. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 186: 9-18.

- Glud, R.N., Risgaard-Petersen, N., Thamdrup, B., Fossing, H. y Rysgaard, S., 2000. Benthic carbon mineralization in a high-Arctic sound (Young Sound, NE Greenland). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 206: 59-71.
- Goering, G.G. y Pamamat, M.M., 1970. Denitrification in sediments of the sea off Peru. *Invest. Pesq.*, 35: 233-242.
- Golberg, E.D., 1994. Coastal zone space. Prelude to conflict?. Paris UNESCO. En: *Coastal Problems*.
- Goldhaber, M.B. y Kaplan, I.R., 1975. Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments. *Soil. Sci.*, 119: 41-55.
- Goldhaber, M.B., Aller, R.C., Cochran, J.K., Rosenfeld, J. K., Martens, C.S. y Berner, R.A., 1977. Sulfate reduction, diffusion, and bioturbation in Long Island Sound sediments: report of the FOAM group. *Am. J. Sci.*, 277: 193-237.
- Goloway, F. y Bender, M.L., 1982. Diagenetic models of interstitial nitrate profiles in deep sea suboxic sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 624-638.
- Gómez-Parra, A. y Frutos, M.D., 1987. Representatividad de los valores de materia orgánica obtenidos en el estudio de sedimentos costeros. *Inv. Pesq.*, 51: 107-120.
- Gómez-Parra, A., Forja, J.M. y Cantero, D., 1987. A new device for sampling water in a shallow ecosystems. *Wat. Res.*, 21: 1437-1443.
- Gómez-Parra, A. y Forja, J.M. 1992. Significance of benthic regeneration in nutrient balance in the Bay of Cadiz, SW Spain (a shallow semi-closed coastal ecosystem). *Sci. Total Environ. Suppl.* 1992: 1079-1086.
- Gómez-Parra, A. y Forja, J.M. 1993. Benthic nutrient fluxes in Cadiz Bay (SW Spain.). *Hydrobiologia*, 252: 23-34.
- González, N., Cabanas, J.M., García-Fernández, y González, J.J., 1983. Influencia de las mareas sobre los parámetros oceanográficos de la ría de Arosa. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 1: 65-71.
- Goyet, C. y Poisson, A., 1989. New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep-Sea Res.*, 36: 1635-1654.
- Goyet, C. y Brewer, P.G., 1993. Biochemical Properties of the Oceanic Carbon Cycle. En: *Modeling Oceanic Carbon Interaction* (J. Willebrand y D.L.T. Anderson, Eds.) NATO ASI Series, Springer Verlag, vol. I: 271-297.
- Goyet, C. y Poisson, A., 1993. New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep-Sea Res.*, 36: 1635-1654.

- Goyet, C. y Peltzer, E.T., 1994. Comparison of the August-September 1991 and 1979 surface partial pressure of CO₂ distribution in the Equatorial Pacific Ocean near 150° W. *Mar. Chem.*, 45: 257-266.
- Granéli, W., 1979. A comparison of carbon dioxide production and oxygen uptake in sediments cores from four south Swedish lakes. *Holarc. Ecol.*, 2: 51-57.
- Grundmanis, V y Murray, J.W., 1982. Aerobic respiration in pelagic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1101-1120.
- Güss, S., 1998. Oxygen uptake at the sediment-water interface simultaneously measured using a flux chamber method and microelectrodes: must a diffusary layer exist?. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 46: 143-156.
- Gust, G., Booij, K., Helder, W. y Sundby, B., 1987. On the velocity sensitivity (stirring effect) of polarographic oxygen microelectrodes. *Neth. J. Sea Res.*, 21: 255-263.
- Hammond, D.E., Fuller, C., Harmon, D., Hartman, B., Korosec, M., Miller, L.G., Rea R., Warren, S., Berelson, W. y Hager, S.W., 1985. Benthic fluxes in San Francisco Bay. *Hydrobiologia*, 129: 69-90.
- Hammond, D.E., McManus, J., Berelson, W.M., Kilgore, T.E. y Pope, R.H., 1996. Early diagenesis of organic material in equatorial Pacific sediments: stoichiometry and kinetics. *Deep-Sea Res. II*, 43: 1365-1412.
- Hammond, D.E., Giordani, P., Berelson, W.M. y Poletti, R., 1999. Diagenesis of carbon and nutrients and benthic exchange in sediments of the Northern Adriatic Sea. *Mar. Chem.*, 66: 53-79.
- Hansen, H.P., Grasshoff, K. y Petersen, J., 1980. *In situ* registration of oxygen utilization at sediment-water interfaces. *Mar. Chem.*, 10: 47-54.
- Hansen, L.S. y Blackburn, T.H., 1991. Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine sediment microcosms. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 75: 283-291.
- Hanson, I., 1973. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water. *Deep-Sea Res.*, 20: 461- 478.
- Hargrave, B.T. y Phillips, G.A., 1981. Annual in situ carbon dioxide and oxygen flux across a subtidal marine sediment. *Estuar. Coastal Shelf Sci.*, 12: 725-737.
- Hasding, L.W. Jr., Meeson, B.W., Prezelin, B.B. y Sweeney, B.M., 1980. Diel periodicity of photosynthesis in marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, 61: 95-110.
- Hattori, A., 1982. The nitrogen cycle in the sea with special reference to biogeochemical processes. *J. Oceanog. Soc. Japan*, 38: 245-265.

- Hernández, I., Peralta, G., Pérez-Llorens, L. y Vergara, J.J., 1997. Biomass and dynamics of growth of *Ulva* species in Palmones river estuary. *J. Phycol.*, 33: 764-772.
- Herndl, G.J., Peduzzi, P. y Fanuko, N., 1989. Benthic community metabolism and microbial dynamics in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 53: 169-178.
- Hinga, K.R., Sieburth, J.M., y Heath, G.R., 1979. The supply and use of organic material at deep-sea floor. *J. Mar. Res.*, 36: 45-57.
- Holligan, P.M. y Reiners, W.A., 1992. Predicting the Responses of the Coastal Zone to Global Change. En: *Global Climate Change* (F.I. Woodward, Ed.). Academic Press, Londres, pp: 212-255.
- Hopkins, A.E., Sell, K.S., Soli, A.L. y Byrne, R.H., 2000. In-situ spectrophotometric pH measurements: the effect of pressure on thymol blue protonation and absorbance characteristics. *Mar. Chem.*, 71: 103-109.
- Hopkinson, C.S. y Wetzel, R.L., 1982. *In situ* measurements of nutrient and oxygen fluxes in a coastal marine benthic community. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 10: 29-35.
- Hopkinson C.S., 1987. Nutrient regeneration in shallow-water sediments of the estuarine plume region of the nearshore Georgia Bight, USA. *Mar. Biol.*, 94: 127-142.
- Hopkinson, C.S., Giblin, A.E. Tucker, J. y Garrit, R.H., 1999. Benthic Metabolism and Nutrient Cycling Along an Estuarine Salinity Gradient. *Estuaries*, 22: 825-843.
- Hoppema, J.M.J., 1990. The distribution and seasonal variation of alkalinity in the Southern Bight on the North Sea and in the Western Wadden Sea. *Neth. J. Sea Res.*, 26: 11-23.
- Hoppema, J.M.J., 1991. The seasonal behavior of carbon dioxide and oxygen in the coastal North Sea along the Netherlands. *Neth. J. Sea Res.*, 28: 167-169.
- Hoppema, J.M.J., 1993. Carbon dioxide and oxygen disequilibrium in a tidal basin (Ducht Wadden Sea). *Neth. J. Sea Res.*, 31: 221-229.
- Howarth, R.W. y Hobbie, E., 1982. The regulation of decomposition and heterotrophic microbial activity in salt marsh soil. En: *Estuarine Comparisons* (V.S. Kennedy, Ed.). Academic Press.
- Howland, R.J.M., Tappin, A.D., Uncles, R.J., Plummer, D.H. y Bloomer, N.J., 2000. Distributions and seasonal variability of pH and alkalinity in the Tweed Estuary, UK. *Sci. Total Environ.*, 251/252: 125-138.
- Hulth, S., Tengberg, A., Landén, A. y Hall, P.O.J., 1997. Mineralization and burial of organic carbon in sediments of the southern Weddell Sea (Antartica). *Deep-Sea Res. I*, 44: 955-981.

- Hunt, C.D., 1983. Incorporation and deposition of Mn and other trace metals by flocculent organic matter in a controlled marine ecosystem. *Limnol. Oceanogr.*, 28: 302-308.
- Hunter, K.A., 1998. The temperature dependence of pH in surface seawater. *Deep-Sea Res. I*, 45: 1919-1930.
- Hunter, K.A. y Mackaskill, B., 1999. Temperature and dye correctios in the spectrophotometric measurement of pH in surface seawater. En: *Proceedings of the 3rd International Symposium on CO₂ in the Oceans*, Tsukuba, Japan.
- Ingall, E.D. y Van Cappellen, P., 1990. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus in marine shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 373-386.
- Inoue, H., Sugimura, Y. y Fushimi, K., 1987. pCO₂ and ¹³C in the air and surface sea water in the western North Pacific. *Tellus*, 39B: 228-242.
- IPCC ,1995. *Climate Change 1994* En: J.T. Houghton, L.G. Meira, J. Bruce, H. Lee, B.A. Callander, E. Haite, N. Harris y K. Maskell (eds.), publicado por: Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, 339 pp.
- Iversen, N. y Jørgensen, B.B., 1985. Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediment from Kattegat and Skagerrat (Denmark). *Limnol. Oceanogr.*, 30: 944-955.
- Jahnke, R., Emerson, S. y Murray, J.W., 1982. A model of oxygen reduction, denitrification, and organic matter mineralization in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 610-623.
- Jahnke, R.A. y Christiansen, M.B., 1989. A free-vehicle benthic chamber instrument for sea floor studies. *Deep-Sea Res.*, 36: 625-637.
- Jahnke, R.A., Emerson, S.R., Reimers, C.E., Schuffert, J., Ruttenberg, K. y Archer, D., 1989. Benthic recycling of biogenic debris in the eastern Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2947-2960.
- Jahnke, R.A., Reimers, C.E. y Craven, D.B., 1990. Intesification of recycling of organic matter at the sea floor near ocean margin. *Nature*, 348: 50-54.
- Jahnke, R.A. Craven, B., McCorkle, D.C. y Reimers, C.E., 1997. CaCO₃ dissolution in California continental margin sediments: The influence of organic matter remineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 3587-3604.
- Jahnke, R.A. y Jahnke, D.B., 2000. Rates of C,N, P and Si recycling and denitrification at the US Mid-Atlantic continental solpe depocenter. *Deep-Sea Res. I*, 47: 1405-1428.
- Johnson, K.M., Wills, K.D., Butler, D.B., Johnson, W.K. y Wong, C.S., 1993. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an

- automated gas extraction system and coulometric detector. *Mar. Chem.*, 44: 167-187.
- Jørgensen, B.B., 1977. The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limnfjorden, Denmark). *Limnol. Oceanogr.*, 22: 814-832.
- Jørgensen, B.B., 1978. A comparison of methods for the quantification of bacterial sulphate reduction in coastal marine sediments. I Measurement with radiotracer techniques. *Geomicrobiol. J.*, 1: 11-27.
- Jørgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulfate reduction. *Nature*, 296: 643-645.
- Jørgensen, B.B., 1983. Processes at the sediment-water interface. En: *The Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions* (B.Bolin y R.B. Cook, Eds.) SCOPE 21, Wiley, New York, pp: 477-509.
- Jørgensen, B.B. y Revsbech, N.P., 1985. Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. *Limnol. Oceanogr.*, 30: 111-122.
- Jørgensen, B.B. y Sørensen, J., 1985. Seasonal cycles of O_2 , NO_3^- and SO_4^{2-} reduction in estuarine sediments: the significance of an NO_3^- reduction maximum in spring. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 24: 65-74.
- Jørgensen, B.B. y Bak, F., 1991. Pathways and microbiology of thiosulphate transformations and sulphate reduction in a marine sediment (Kattegat, Denmark). *Apl. Envir. Microbiol.*, 57: 847-856.
- Jørgensen, B.B., 1998. Material flux in the Sediment. En: *Eutrophication in Coastal Marine Ecosystems* (B.B. Jørgensen y K. Richardson, Eds.) Coastal and Estuarine Studies. American Geophysical Union, Washintong, DC, pp: 115-136.
- Keeling, R.F. y Shert, S.R., 1992. Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle. *Nature*, 358: 723-727.
- Kempe, S., 1984. Sinks of the antropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters. *J. Geophys. Res.*, 89/D3: 4657-76.
- Kempe, S., Pettine, M., Cauwet, G., 1991. Biogeochemistry of european river. En: *Biogeochemistry of Major World Rivers* (E.T. Degens, S. Kempe y J. Richey, Eds.). SCOPE Report 42, New York. J. Wiley and Sons, pp: 169-211.
- Kempe, S. y Pegler, K., 1991. Sinks and sources of CO_2 in coastal seas: the North Sea. *Tellus*, 43B: 224-235.
- Kempe, S. y Kazmierczak, J., 1994. The role of alkalinity in the evolution of ocean chemistry, organization of living systems, and biocalcification processes. *Bulletin de l'Institut océanographique, Monaco*, n° spécial 13: 61-117.

- Kennish, M.J., 1986. Organic matter. En: Ecology of Estuaries, Volume I, Physical and Chemical Aspect (M.J. Kennish, Ed.). CRC Press, USA. pp:149-204.
- Kester, P.R., 1975. Dissolved gases other than CO₂. En: Chemical Oceanography (J.P. Riley y G. Skirrow, Eds.). Academic Press, New York, pp: 530-541.
- Key, R.M., Guinasso, N.L., Jr y Schink, D.R., 1979. Emanation of radon-222 from marine sediments. *Mar. Chem.*, 7: 221-250.
- Khoo, K.H., Ramette, R.N., Culberson, C.H. y Bates, R.G, 1977. Determination of hydrogen ion concentrations in seawater from 5 to 40 °C: Standard potentials at salinities from 20 to 45 ‰. *Anal. Chem.*, 49: 29-34.
- King, G.M., 1988. Patterns of sulfate reduction and the sulfur cycle in a South Carolina salt marsh. *Limnol. Oceanogr.*, 33: 376-390.
- King, G.M., 1990. Effects of added manganic and ferric oxides on sulfate reduction and sulfide oxidation in intertidal sediments. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 73: 131-138.
- Klotz, I.M. y Rosenberg, R.M., 1977. *Termodinámica Química*. Editorial AC, Madrid, pp: 421.
- Klump, J.V. y Martens, C.S., 1981. Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin-II. Nutrient sediment-water exchange processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 101-121.
- Klump, J.V. y Martens, C.S., 1983. Benthic nitrogen regeneration. En: Nitrogen in the marine environment (E.J. Carpenter y D.G. Capone, Eds.). Academic Press Inc., Nueva York, pp: 411-457.
- Klump, J.V. y Martens, C.S., 1987. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. Sedimentary nitrogen and phosphorus budgets based upon kinetic models, mass balances, and the stoichiometry of nutrient regeneration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1161-1173.
- Klump, J.V. y Martens, C.S., 1989. The seasonality of nutrient regeneration in an organic-rich coastal sediment: kinetic modeling of changing pore-water nutrient and sulfate distributions. *Limnol. Oceanogr.*, 34: 559-577.
- Koike, I. y Hattori, A., 1979. Estimates of denitrification in sediments of the Bering Sea shelf. *Deep-Sea Res.*, 26: 409-415.
- Komada, T., Reimers, C.E. y Boehme, S.E., 1998. Dissolved inorganic carbon profiles and fluxes determined using pH and pCO₂ microelectrodes. *Limnol. Oceanogr.*, 43: 769-781.

- Körtzinger, A., Thomas, H., Schneider, B., Gronau, N., Mintrop, L. y Duinker, J.C., 1996. At-sea intercomparison of two newly designed underway pCO₂ systems-encouraging results. *Mar. Chem.*, 52: 133-145.
- Körtzinger, A., Koeve, W., Kähler, P. y Mintrop, L., 2001. C:N ratios in the mixed layer during the productive season in the northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res. I*, 48: 661-688.
- Kostka, J.E., Thamdrup, B., Glud, R.N. y Canfield, D.E., 1999. Rates and pathways of carbon oxidation in permanently cold Arctic sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 180: 7-21.
- Kristensen, E., Holmer, M. y Bussarawit, N., 1991. Benthic metabolism and sulfate reduction in a southeast Asian mangrove swamp. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 73: 93-103.
- Krom, M.D. y Berner, R.A., 1980. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 25: 797-806.
- Krom, M.D. y Berner, R.A., 1981. The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 207-216.
- Lasaga, A.C., 1979. The treatment of multi-component diffusion and ion pairs in diagenetic fluxes. *Am. J. Sci.*, 279: 321-346.
- Lasaga, A.C. y Holland, H.D., 1976. Mathematical aspects of non-steady-state diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 257-266.
- Lee, K., Millero, F.J. y Campbell, D.M., 1996. The reliability of the thermodynamic constants for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Mar. Chem.*, 55: 233-246.
- Lee, K., Millero, F.J. y Wanninkhof, R., 1997. The carbon dioxide system in the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, 102 : 15.693-15.707.
- Lee, K., Millero, F.J., Byrne, R.H., Feely, R.A. y Wanninkhof, R., 2000. The recommended dissociation constants for acid carbonic in seawater. *Geophys. Res. Lett.*, 27: 229-232.
- Lerman, A., 1975. Maintenance of steady state in oceanic sediments. *Am. J. Sci.*, 275: 609-635.
- Liss, P.S. y Slater, P.G., 1974. Flux of gases across the Air-Sea Interface. *Nature*, 247: 181-184.
- Liss, P.S., 1976. Conservative and Non-conservative behaviour of Dissolved Constituents during Estuarine mixing. En: *Estuarine Chemistry* (J.D. Burton y P.S. Liss, Eds.). Academic Press, London, pp: 93-130.
- Liss, P.S. y Merlivat, L., 1986. Air-Sea gas exchange rates: Introduction and synthesis.

- En: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling* (P. Buat-Menard, Ed.). Reidel, Boston, Massachusetts, pp: 113-129.
- Li, Y.H. y Gregory, S., 1974. Diffusions of ions in seawater and in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 257-266.
- López, P., Vidal, M., Lluch, X. y Morguí, J.A., 1995. Sediment metabolism in a Transitional Continental/ Marine Area: The Albufera of Majorca (Balearic Islands, Spain). *Mar. Freshwater Res.*, 46: 45-53.
- Lovley, D.R. y Phillips, E.J.P., 1987. Competitive mechanism for Inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 53: 2636-2641.
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P., Munhoven, G. y Probst, J.-L., 1998. Atmospheric CO₂ consumption by continental erosion: present-day controls and implications for the last glacial maximum. *Global Planet. Change*, 16-17: 107-120.
- Lueker, T.J., Dickson, A.G. y Keeling, C.D., 2000. Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Mar. Chem.*, 70: 105-119.
- Luff, R., Wallmann, K., Grandel, S. y Schlüter, M., 2000. Numerical modelling of benthic processes in the deep Arabian Sea. *Deep-Sea Res. II*, 47: 3039-3072.
- Luther III, G.W., Sundby, B., Lewis, B.L., Brendel, P.J. y Sivelberg, N., 1997. Interactions of manganese with the nitrogen cycle: alternative pathways for dinitrogen formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 4043-4052.
- Lyons, W.B., Loder, T.C. y Murray, S.M., 1982. Nutrient pore water chemistry, Great Bay, New Hampshire: Benthic fluxes. *Estuaries*, 5: 230-232.
- Macintyre, S., Wanninkhof, R. y Chanton, J.P., 1995. Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments. En: *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water* (P.A. Matson y R.C. Harris, Eds.). University Press, Cambridge, Great Britain, pp: 52-97.
- Mackenzie, F.T., Lerman, A. y Ver, L.M., 1998a. Role of the continental margin in the global carbon balance during the past three centuries. *Geology*, 26: 423-426.
- Mackenzie, F.T., Ver, L.M. y Lerman, A., 1998b. Coupled biogeochemical cycles of carbon, nitrogen, phosphorus and sulfur in the land-ocean-atmosphere system. En: *Asian change in the context of global change*, (J.N. Galloway y J.M. Melillo, Eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, pp: 41-98.

- Mackin, J.E. y Swider, K.T., 1989. Organic matter decomposition pathways and oxygen consumption in coastal marine sediments. *J.Mar. Res.*, 47: 681-716.
- Manheim, F.T., 1970. The diffusions of ions in unconsolidated sediments. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 9: 307-309.
- Manheim, F.T. y Waterman, L.S., 1974. Diffusimetry (diffusion coefficient estimation) on sediment cores by resistivity probe. *Initial. Rep. Deep-Sea Drilling PROJ.*, 22: 663-670.
- Maran, S., Ciceri, G. y Martinotti, W., 1995. Mathematical models for estimating fluxes at the sediment-water interface in benthic chamber experiments. *Hydrobiologia*, 297: 67-74.
- Martens, C.S. y Berner, R.A., 1974. Methane production in the interstitial waters of sulphate-depleted marine sediments. *Science*, 185: 1167-1169.
- Martens, C.S. y Berner, R.A., 1977. Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments. 1. Dissolved gases. *Limnol. Oceanogr.*, 22: 10-25.
- Martens, C.S. y Klump, J.V., 1984. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. An organic carbon budget for sediments dominated by sulfate reduction and methanogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1987-2004.
- Martens, C.S., 1993. Recycling efficiencies of organic carbon, nitrogen, phosphorus and reduced sulfur in rapidly depositing coastal sediments. En: *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change* (R. Wollast, F.T. Mackenzie y L. Chou, Eds.). Springer, Berlin. NATO ASI Series, 14: 379-400.
- Martins, O. y Probst, J.-L., 1991. Biogeochemistry of Major World Rivers (E.T. Degens, S. Kempe y E. Richey, Eds.). Wiley, New York, pp: 127-155.
- McCaffrey, R.J., Myers, A.C., Davey, E., Morrison, G., Bender, M., Luedtke, N., Cullen, D., Froelich, P. y Klinkhammer, G., 1980. The relation between pore water chemistry and benthic fluxes of nutrients and manganese in Narragansett Bay. *Limnol Oceanogr.*, 25: 31-44.
- McDermitt, D.K., Welles, J.M. y Eckles, R.D., 1993. Effects of temperature, pressure and water vapor on gas phase infrared absorption by CO₂. *EOS (Suplemento); Transactions, American Geophysical Union Oct.*, 26: 168-172.
- McNichols, A.P., Lee, C. y Druffel, E.R.M., 1988. Carbon cycling in coastal sediments: 1. A quantitative estimate of the remineralization of organic carbon in the sediments of Buzzards Bay, MA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1531-1543.

- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E. y Pytkowicz, R.M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.*, 18: 897-907.
- Metzl, N., Louanchi, F. y Poisson, A., 1998. Seasonal and interannual variations of sea surface carbon dioxide in the subtropical Indian Ocean. *Mar. Chem.*, 60: 131-146.
- Meyer-Reil, L.-A., 1987. Biomass y activity of Benthic bacteria. En: *Seawater-sediment interactions in Coastal waters* (J. Rumohr, E. Walger y B. Zertschel, Eds.). Springer-Verlag, Berlin, pp: 93-110.
- Michelson, A.R., Jacobson, M.E., Scranton, M.I., y Mackin, J.E., 1989. Modeling of distribution of acetate in anoxic estuarine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 34: 747-757.
- Middelburg, J.J., 1989. A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 1577-1581.
- Millero, F.J., 1983. The estimation of the pK^*_{HA} of acids in seawater using the Pitzer equations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 2121-2129.
- Millero, F.J., 1986. The pH of estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.*, 31: 839-847.
- Millero, F.J., 1991a. The oxidation of H_2S in Black Sea waters. *Deep-Sea Res.*, 38: S1139- S1150.
- Millero, F.J., 1991b. The oxidation of H_2S in the Chesapeake Bay. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 33: 521-527.
- Millero, F.J. y Sohn, M.L., 1992. The Composition of the major components of seawater. En: *Chemical Oceanography* (F.J. Millero y M.L. Sohn, Eds.). CRC Press Inc. USA.
- Millero, F.J., Byrne, R.H., Wanninkhof, R., Feely, R., Clayton, T., Murphy, P. y Lamb, M.F., 1993. The internal consistency of CO_2 measurements in the equatorial Pacific. *Mar. Chem.*, 44: 269-280.
- Millero, F.J., 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 661-677.
- Milliman, J.D., 1993. Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean: budget of a nonsteady state. *Global. Biogeochem. Cycles*, 7: 927-957.
- Mook, W.G. y Koene, B.K.S., 1975. Chemistry of dissolved inorganic carbon in estuarine and coastal brackish waters. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 3: 325-336.
- Morris, A.W. y Riley, J.P., 1966. The bromide/chlorinity and sulphate/ chlorinity ratio in sea water. *Deep-Sea Res.*, 13: 699-705.

- Morris, A.W., 1985. Estuarine chemistry and general survey strategy. En: Practical Estuarine Chemistry (P.C. Head, Ed.). Cambridge University Press, Cambridge, pp: 1-60.
- Mortimer, R.J.G., Krom, M.D., Watson, P.G., Frickers, P.E., Davey, J.T. y Clifton, R.J., 1998. Sediment-water exchange of nutrients in the intertidal zone of the Humber estuary, UK. *Mar. Pollut. Bull.*, 37: 261-279.
- Mucci, A., 1983. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.*, 283: 780-799.
- Mucci, A., Sundby, B., Gehlen, M., Arakaki, T., Zhong, S. y Silverberg, N., 2000. The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: a case study. *Deep-Sea Res. II*, 47: 733-760.
- Murphy, P.P., 1996. The carbonate system in seawater: laboratory and field studies. Tesis doctoral. Universidad de Washington. 288 pp.
- Murray, J.W., Grundmanis, V. y Smethie Jr., W.M., 1978. Interstitial water chemistry in the sediments of Saanich Inlet. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 1011-1026.
- Murray, J.W. y Kuivila, K.M., 1990. Organic matter diagenesis in the northeast Pacific: transition from aerobic red clay to suboxic hemipelagic sediments. *Deep-Sea Res.*, 37: 59-80.
- Nedwell, D.B. y Floodgate, G.D. 1972. Temperature-induced changes in the formation of sulfide in a marine sediment. *Mar. Biol.*, 14: 18-24.
- Nedwell, D.B., Hall, S.-E., Andersson, A., Hagström, Å.F. y Lindström, E.B., 1983. Seasonal changes in the distribution and exchange of inorganic nitrogen between sediment and water in the Northern Baltic (Gulf of Bothnia). *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 17: 169-179.
- Nedwell, D.B., 1989. Benthic microbial activity in an Antarctic coastal sediment at Signy island, south Orkney islands. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 28: 507-516.
- Nedwell, D.B., Blackburn, T.H. y Wiebe, W.J., 1994. Dynamic nature of the turnover of organic carbon, nitrogen and sulphur in the sediments of a Jamaican mangrove forest. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 110: 223-231.
- Nedwell, D.B. y Trimmer, M., 1996. Nitrogen fluxes through the upper estuary of the Great Ouse, England: the role of the bottom sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 142: 273-286.
- Nielsen, L.P., 1992. Denitrification in sediment determined from nitrogen isotope pairing. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 86: 357-362.

- Novelli, P.C., Michelson, A.R., Scranton, M., Banta, G.T., Hobbie, J.E., y Howarth, R.W., 1988. Hydrogen and acetate cycling in two sulfate-reducing sediments: Buzzards Bay and Town Cove, Mass. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 2477-2486.
- Olausson, E., 1980. The Carbon Dioxide-Calcium Carbonate System in Estuaries. En: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries* (E. Olausson y I. Cato, Eds.). John Wiley y Sons Ltd., Belfast, pp: 297-305.
- Ortega, T., 1996. Caracterización de la reactividad de especies químicas en estuarios mediante técnicas de simulación. Tesis de licenciatura. Universidad de Cádiz. 149 pp.
- Ortega, T., Forja, J.M. y Gómez-Parra, A., 1999. Especiación del carbono inorgánico en sistemas marinos límites. Aplicación a sistemas estuáricos y agua intersticial de sedimentos marinos. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 15: 441-446.
- Oviat, C.A., Rudnick, D.T., Keller, A.A., Sampou, P.A. and Almquist, G.T., 1986. A comparison of system (O_2 and CO_2) and C-14 measurements of metabolism in estuarine mesocosms. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 28, 57-67.
- Pamatmat, M.M. y Banse, K., 1969. Oxygen consumption by the seabed. II: *In situ* measurements to a depth of 180 m. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 250-259.
- Pamatmat, M.M., 1971a. Oxygen consumption by the seabed. IV. Shipboard and laboratory experiments. *Limnol. Oceanogr.*, 16: 536-550.
- Pamatmat, M.M., 1971b. Oxygen consumption by the seabed. VI. Seasonal cycle of chemical oxidation and respiration in Puget Sound. *Int. Revue Ges. Hydrobiol.*, 56: 769-793.
- Pamatmat, M.M., 1973. Benthic community metabolism on the continental terrace and in the deep sea in the North Pacific. *Int. Revue Ges. Hydrobio.*, 58: 345-368.
- Park, K., 1969. Oceanic CO_2 system: an evaluation of ten methods of investigation. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 179-186.
- Pedersen, T.F., 1984. Interstitial water metabolite chemistry in a marine mine tailings deposit, Rupert inlet. B.C. *Can. J. Earth Sci.*, 21: 1-9.
- Pérez-Llorens, J.L. y Niell, F.X., 1989. Emergence and submergence effects on the distributional pattern and exchange of phosphorus in the seagrasses *Zostera noltii* Hornem. *Scient. Mar.*, 53: 497-503.
- Pérez-Llorens, J.L., Fernández, J.A. y Niell, F.X., 1989. Uso fotosintético de CO_2 a distintas temperaturas de *Zostera noltii* Hornem del estuario del río Palmones (Algeciras, Cádiz). En: *Acuicultura Intermareal* (M. Yúfera, Ed.). Cádiz, pp: 49-58.

- Plummer, L.N. y Busenberg, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90°C and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1011-1040.
- Poisson, A., Metzl, N., Brunet, C., Schauer, B., Bres, B., Ruiz-Pino, D. y Louanchi, F., 1993. Variability of sources and sinks of CO_2 in the Western Indian and Southern Oceans during the year 1991. *J. Geophys. Res.*, 98: 22759-22778.
- Pomeroy, L.R. y Deibel, D., 1986. Temperature regulation of bacterial activity during the spring bloom in Newfoundland coastal waters. *Science*, 233: 359-361.
- Ponce, R., León, V., Forja, J.M. y Gómez-Parra, A., 1999. The influence of urban wastes on the interstitial water chemistry in coastal marine sediments of Cádiz Bay. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 15: 501-507.
- Rabouille, C. y Gaillard, J.-F., 1991. Towards the EDGE: Early Diagenetic Global Explanation. A model depicting the early diagenesis of organic matter, O_2 , NO_3 , Mn, and PO_4 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2511-2525.
- Raymond, P.A., Caraco, N.F. y Cole, J.J., 1997. Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson River. *Estuaries*, 20: 381-390.
- Raymond, P.A. y Bauer, J.E., 2000a. Bacterial consumption of DOC during transport through a temperate estuary. *Aquat. Microb. Ecol.*, 22: 1-12.
- Raymond, P.A., Bauer, J.E. y Cole, J.J., 2000b. Atmospheric CO_2 evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River estuary. *Limnol. Oceanogr.*, 45: 1707-1717.
- Reimers, C.E., Fischer, K.M., Merewether, R., Smith, K.L. y Jahnke, R.A., 1986. Oxygen microprofiles measured *in situ* in deep ocean sediment. *Nature*, 320: 741-744.
- Reimers, C.E., Jahnke, R.A. y McCorkle, D.C., 1992. Carbon fluxes and burial rates over the continental slope and rise off central California with implications for the global carbon cycle. *Global Biogeochem. Cycles*, 6: 199-224.
- Revsbech, N.P., Jørgensen, B.B., Blackburn, T.H. y Cohen, Y., 1983. Microelectrode studies of the photosynthesis and O_2 , H_2S and pH profiles of a microbial mat. *Limnol. Oceanogr.*, 28: 1062-1074.
- Revsbech, N.P., Madsen, B. y Jørgensen, B.B., 1986. Oxygen production and consumption in sediments determined at high spatial resolution by computer simulation of oxygen microelectrode data. *Limnol. Oceanogr.*, 31: 293-304.
- Riley, J.P., 1965. The occurrence of anomalously high fluoride concentrations in the North Atlantic. *Deep-Sea Res.*, 12: 219-220.

- Roche, M.P. y Millero, F.J., 1998. Measurement of total alkalinity of surface waters using a continuous flowing spectrophotometric technique. *Mar. Chem.*, 60: 85-94.
- Rosenfeld, J.K., 1981. Nitrogen diagenesis in Long Island Sound sediments. *Am. J. Sci.*, 281: 436-462.
- Rowe, G.T., Clifford, C.H. y Smith, K.L., 1977. Nutrient regeneration in sediments off Cap Blanc, Spanish Sahara. *Deep-Sea Res.*, 24: 57-63
- Roy, R.N., Roy, L.N., Lawson, M., Vogel, K.M., Moore, C.P., Pearcon, T., Good, C.E., Millero, F.J. y Campbell, D.M., 1993. The dissociation constant of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45 °C. *Mar. Chem.*, 44: 249-259.
- Roy, S., Gaillardet, J. y Allégre, C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 1277-1292.
- Rutgers van der Loeff, M.M., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, Å, Josefson, A.B., Sundby, B. y Westerlund, S.F.G., 1984. The asphyxiation technique: An approach to distinguishing between molecular diffusion and biologically mediated transport at the sediment-water interface. *Limnol. Oceanogr.*, 29: 675-686.
- Rysgaard, S., Christensen, P.B. y Nielsen, L.P., 1995. Seasonal variation in nitrification and denitrification in estuarine sediment colonized by benthic microalgae and bioturbating infauna. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 126: 111-121.
- Rysgaard, S., Finster, K. y Dahlgard, H., 1996. Primary production, nutrient dynamics, and mineralisation in a northeastern Greenland fjord during the summer thaw. *Polar Biol.*, 16: 497-506.
- Rysgaard, S., Thamdrup, B., Risgaard-Petersen, N., Fossing, H., Berg, P., Christensen, P.B. y Dalsgaard, T., 1998. Seasonal carbon and nutrient mineralization in a high-Arctic coastal marine sediment, Young Sound, Northeast Greenland. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 175: 261-276.
- Sabine, C.L. y Mackenzie, F.T., 1991. Oceanic sinks for anthropogenic CO₂. *Int. J. Energy Environ. Econ.*, 1: 119-127.
- Sandnes, J., Forbes, T., Hansen, R., Sandnes, B. y Rygg, B., 2000. Bioturbation and irrigation in natural sediments, described by animal-community parameters. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 197: 169-179.
- Santschi, P.H., Bower, P., Nyffeler, U.P., Azevedo, A. y Broecker, W.S., 1983. Estimates of the resistance to chemical transport posed by the deep-sea boundary layer. *Limnol. Oceanogr.*, 28: 899-912.

- Santschi, P.H., Nyffeler, U.P., O'Hara, P., Buchholtz, M. y Broecker, W.S., 1984. Radiotracer uptake on the sea floor: results from the MANOP chamber deployments in the eastern Pacific. *Deep-Sea Res.*, 31: 551-468.
- Sarazin, G., Michard, G. y Prevot, F., 1999. A rapid and spectroscopy method for alkalinity measurements in sea waters samples. *Water Res.*, 33: 290-294.
- Sarmiento, J.L., y Sundquist, E.T., 1992. Revised budget for the oceanic uptake of antropogenic carbon dioxide. *Nature*, 356: 589-593.
- Sarmiento, J. L., 1993. Atmospheric CO₂ stalled. *Nature*, 365: 697-698.
- Sayles, F.L., 1981. The composition and diagenesis of interstitial solutions-II. Fluxes and diagenesis at the water-sediment interface in the high latitude North and South Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 1061-1086.
- Sayles, F. L., 1985. CaCO₃ solubility in marine sediments: evidence for equilibrium and non-equilibrium behavior. *Geochim. Cosm. Acta.*, 49: 877-888.
- Schippers, A. y Jørgensen, B.B., 2001. Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 915-922.
- Schmalz, R.F. y Swanson, F.J., 1969. Diurnal variations in the carbonate saturation of the sea water. *J. Sediment. Petrology*, 39: 255-267.
- Schneider, B., Kremling, K. y Duinker, J.C., 1992. CO₂ partial pressure in Northeast Atlantic and adjacent shelf waters: processes and seasonal variability. *J. Mar. Syst.*, 3: 453-463.
- Seitzinger, S.P., 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. *Limnol. Oceanogr.*, 33: 702-724.
- Shiah, F.K., 1994. Temperature and substrate regulation of bacterial abundance, production and specific growth rate in Chesapeake Bay, USA. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 103: 297-308.
- Sholkovitz, E., 1973. Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 2043-2073.
- Smith, K.L., 1974. Oxygen demands of San Diego Trough sediments: an *in situ* study. *Limnol. Oceanogr.*, 19: 939-944.
- Smith, K.L., 1978. Benthic community respiration in the N.W. Atlantic: in situ measurements from 40 to 5200 m. *Mar. Biol.*, 47: 337-347.
- Smith, K.L., White, G.A. y Laver, M.B., 1979. Oxygen uptake and nutrient exchange of sediments measured *in situ* using a free vehicle grab respirometer. *Deep-Sea Res.*, 26A: 337-346.
- Smith, K.L., 1982. Zooplankton of a bathyal benthic boundary layer: In situ rates of oxygen

- consumption and ammonium excretion. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 461-471.
- Smith, K.L. y Hinga, K.R., 1983. Sediment community respiration in the deep sea. En: *The Sea* (T. Rowe, Ed.). Wiley, New York, pp: 331-370.
- Smith, K.L., Laver, M.B. y Brow, N.O., 1983. Sediment community oxygen consumption and nutrient exchange in the central and eastern North Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, 28: 882-898.
- Smith, K.L. y Baldwin, R.J., 1984. Seasonal fluctuations in deep-sea sediment community oxygen consumption and nutrient exchange in the central and eastern North Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, 28(5): 882-898.
- Smith, K.L., 1987. Food energy supply and demand: A discrepancy between particulate organic carbon flux and sediment community oxygen consumption in the deep ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 32: 201-220.
- Smith, S.V. y Veeh, H.H., 1989. Mass balance of biogeochemically active materials (C, N, P) in a hypersaline gulf. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 29: 195-215.
- Smith, S.V. y Hollibaugh, J.T., 1993. Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. *Rev. Geophys.*, 31: 75-89.
- Soetaert, K., Herman, P.M.J. y Middelburg, J.J., 1996. A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 1019-1040.
- Sorensen, J., Jørgensen, B.B. y Revsbech, N.P., 1979. A comparison of oxygen, nitrate, and sulfate respiration in coastal marine sediments. *Microb. Ecol.*, 5: 105-116.
- Strickland, J.H. y Parsons, R., 1972. A practical handbook of sea water analysis. Fish Research Board of Canada. Ottawa.
- Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, 288: 260-263.
- Sundby, B., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, Å., Rutgers van der Loeff, M.M. y Westerlund, S.F.G., 1986. The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 1281-1288.
- Sweerts, J.P.R.A., Baer-Gilissen, M.J. y Cornelese, A.A., 1991. Oxygen-consuming processes at the profundal and littoral sediment-water interface of a small meso-eutrophic lake (Lake Vechten, The Netherlands). *Limnol Oceanogr.*, 36: 1124-1133.
- Takahashi, T., 1961. Carbon dioxide in the atmosphere and in the Atlantic ocean water. *J. Geophys. Res.*, 66: 477-494.

- Tans, P.P., Fung, I.Y. y Takahashi, T., 1990. Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science*, 247: 1431-1438.
- Teal, J.M. y Kanwisher, J., 1961. Gas exchange in Georgia salt marsh. *Limnol. Oceanogr.*, 6: 388-399.
- Ternon, J.F., Oudot, C., Dessier, A. y Diverres, D., 2000. A seasonal tropical sink for atmospheric CO₂ in the Atlantic Ocean: the role of the Amazon River discharge. *Mar. Chem.*, 68: 183-201.
- Thamdrup, B., Fossing, H. y Jørgensen, B.B., 1994. Manganese, iron, and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 5115-5129.
- Thamdrup, B. y Canfield, D.E., 1996. Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off central Chile. *Limnol. Oceanogr.*, 41(8): 1629-1650.
- Thamdrup, B., Canfield, D.E., Ferdelman, G., Glud, R.N. y Gundersen, J.K., 1996. A biogeochemical survey of the anoxic basin Golfo Dulce, Costa Rica. *Rev. Biol. Trop.*, 44: 19-33.
- Thamdrup, B., Hansen, J. y Jørgensen, B.B., 1998. Temperature dependence of aerobic respiration in a coastal sediment. *FEMS Microb. Ecol.*, 25: 189-200.
- Thamdrup, B., 2000. Bacterial Manganese and Iron Reduction in Aquatic Sediments. *Adv. Microb. Ecol.*, 16: 41-84.
- Thamdrup, B., Rosselló-Mora, R. y Amann, R., 2000. Microbial Manganese and Sulphate Reduction in Black Sea Shelf Sediments. *Appl. Environ. Microb.*, 66: 2888-2897.
- UNESCO, 1985. The International Systems of Units (SI) in Oceanography. *Unesco Technical Papers in Marine Science*, 45. Paris.
- UNESCO, 1987. Thermodynamics of the carbon dioxide system in seawater. Report by the carbon dioxide subpanel of the joint panel on oceanographic tables and standards. *Unesco Technical Papers in Marine Science*, 51. Paris.
- Uppström, L.R., 1974. Boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.*, 21: 161-162.
- Van Cappellen, P. y Wang, Y., 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron and manganese. *Amer. J. Sci.*, 296: 197-243.
- Ver, L.M., Mackenzie, F.T. y Lerman, A., 1999. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. *Chem. Geol.*, 159: 283-304.

- Ver, L.M., Mackenzie, F.T. y Lerman, A. Biogeochemical responses of the carbon cycle to natural and human perturbations: past, present, and future. *Am. J. Sci.* (en prensa).
- Viaroli, P., Bartoli, M., Bondavalli, C., Christian, R.R., Giordani, G. y Naldi, M., 1996. Macrophyte communities and their impact on benthic fluxes of oxygen, sulphide and nutrients in shallow eutrophic environments. *Hydrobiologia*, 329: 105-119.
- Walsh, J.J., 1991. Importance of continental margins in the marine biogeochemical cycling of carbon and nitrogen. *Nature*, 350: 53-55.
- Walter, K. y Schütt, C., 1974. Acid and alkaline phosphatase in serum (two point method). En: *Methods of enzymatic analysis* (H.U. Bergmeyer, Ed.). Verlag Chemie & Academic Press, Weinheim. vol. 2, pp: 856-859.
- Wanninkhof, R., 1992. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean. *J. Geophys. Res.*, 97: 7373-7382.
- Wanninkhof, R. y Thoning, K., 1993. Measurement of fugacity of CO₂ in surface water using continous and discrete sampling methods. *Mar. Chem.*, 44: 189-204.
- Wanninkhof, R. y Feely, R.A., 1998. fCO₂ dynamics in the Atlantic South Pacific and South Indian Ocean. *Mar. Chem.*, 60: 15-31.
- Wanninkhof, R., Lewis, E., Feely, R.A. y Millero, F.J., 1999. The optimal carbonate dissociation constants for determining surface water pCO₂ from alkalinity and total inorganic carbon. *Mar. Chem.*, 65: 291-301.
- Watson, A.J., Robinson, C., Robertson, J.E., Williams, P.J. LeB y Fasham, M.J.R., 1991. Spatial variability in the sink for atmospheric carbon dioxide in the North Atlantic. *Nature*, 350: 50-53.
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, 2: 203-215.
- Weiss, R.F., 1981. Determinations of carbon dioxide and methane by dual catalyst flame ionization chromatography and nitrous oxide by electron capture chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, 19: 611-616.
- Wentworth, C., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J. Geol.*, 30: 377-392.
- Westrich, J.T. y Berner, R.A., 1984. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. *Limnol. Oceanogr.*, 29: 236-249.
- Whitfield, M., Butler, R.A. y Covington, A.K., 1985. The determination of pH in estuarine waters. I. Definition of pH scales and selection of buffers. *Oceanol. Acta*, 8: 423-432.
- Widbom, B. y Elmgren, R., 1988. Response of benthic meiofauna to nutrient enrichment

- of experimental marine ecosystems. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 42: 257-268.
- Wieland, A. y Kühl, M., 2000a. Irradiance and temperature regulation of oxygenic photosynthesis and O₂ consumption in a hypersaline cyanobacterial mat (Solar Lake, Egypt). *Mar. Biol.*, 137: 71-85.
- Wieland, A. y Kühl, M., 2000b. Short- term temperature effects on oxygen and sulfide cycling in a hypersaline cyanobacterial mat (Solar Lake, Egypt). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 196: 87-102.
- Williams, S.L., Yarish, S.M. y Gill, I.P., 1985. Ammonium distributions, production, and efflux from backreef sediments, St. Croix, US Virgin Islands. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 24: 57-64.
- Winn, C.D., Mackenzie, F.T., Carrillo, C.J., Sabine, C.L. y Karl, D.M., 1994. Air-sea carbon dioxide exchange in the North Pacific Subtropical Gyre: implications for the global carbon fluxes. *Global Biogeochem. Cycles*, 8: 157-163.
- Wollast, R. y Mackenzie, F.T., 1989. Global Biogeochemical cycles and climate. En: *Climate and Geo-Sciences* (A. Berger; S. Schneider y J.-C. Duplessy, Eds.). Kluwer Academic Publishers, pp: 453-473.
- Wollast, R. 1991. The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks. En: *Ocean Margin Processes in Global Change* (R.F.C. Mantoura , J.-M. Martin y R. Wollast, Eds.). Chichester, U.K., Wiley and Sons, pp: 365-381.
- Wollast, R. y Vanderborght, J. P., 1994. Aquatic carbonate systems: chemical processes in natural waters and global cycles. En: *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives* (G. Bidoglio y W. Stumm, Eds.). ECSC, EEC, EAEC, Brussels and Luxembourg, pp: 47-71.
- Wollast, R. 1998. Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. En: *The Sea* (K.H. Brink y A.R. Robinson, Eds.). Wiley & Sons, New York, pp: 213-252.
- Wong, G.T.F., 1979. Alkalinity and pH in southern Chesapeake Bay and the James River estuary. *Limnol. Oceanogr.*, 24: 970-977.
- Zago, C., Capodaglio, G., Ceradini, S., Ciceri, G., Abelmoshi, L., Soggia, F., Cescon, P. y Scarponi, G., 2000. Benthic fluxes of cadmium, lead, copper and nitrogen species in the northern Adriatic Sea in front of the River Po outflow, Italy. *Sci. Total Environ.*, 246: 121-137.
- Zhang, J.-Z., 2000. The use of pH and buffer intensity to quantify the carbon cycle in the ocean. *Mar. Chem.*, 70: 121-131.

9. ANEXO I

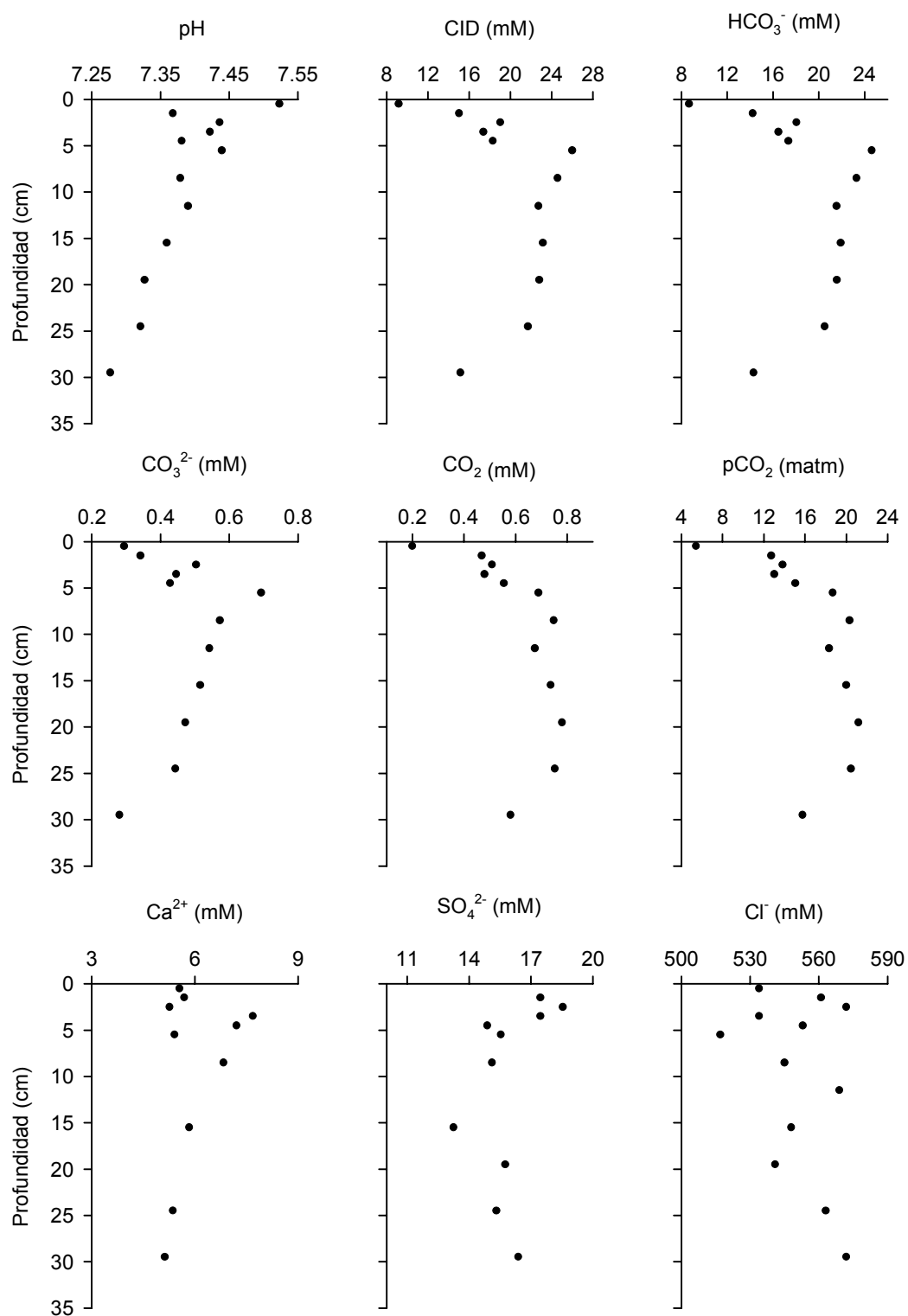


Figura I.1. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación HU1 en el muestreo realizado el 14/09/98.

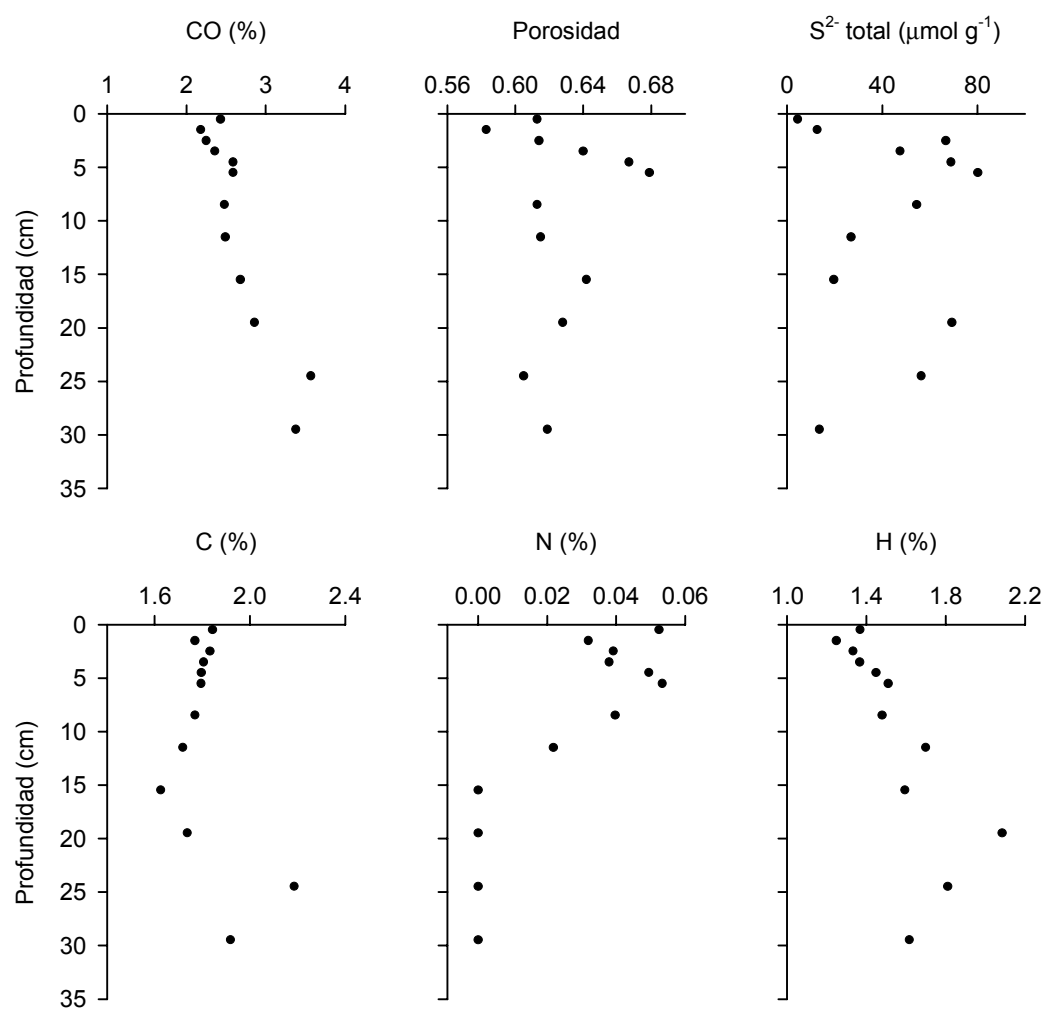


Figura I.2. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación HU1 en el muestreo realizado el 14/09/98.

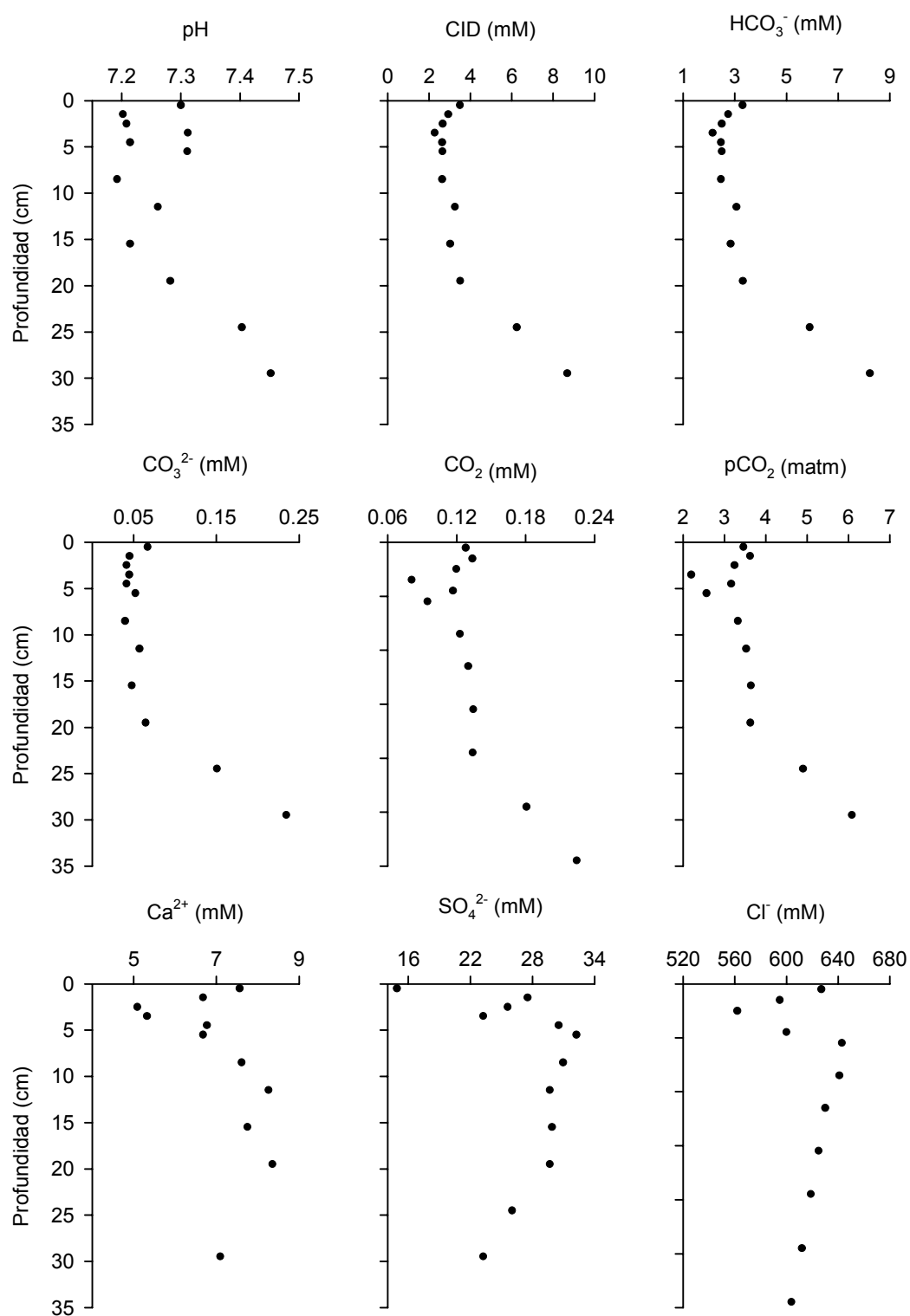


Figura I.3. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación HU3 en el muestreo realizado el 15/09/98.

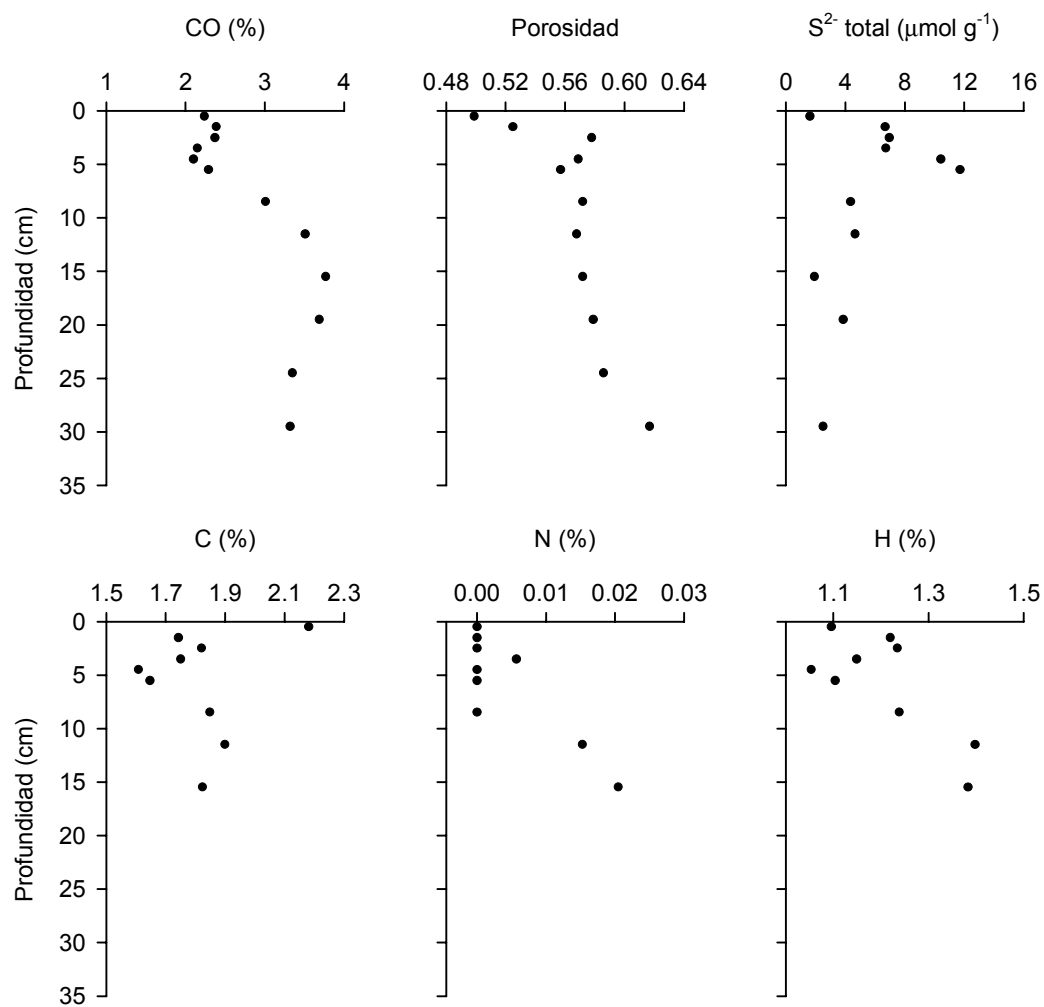


Figura I.4. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación HU3 en el muestreo realizado el 15/09/98.

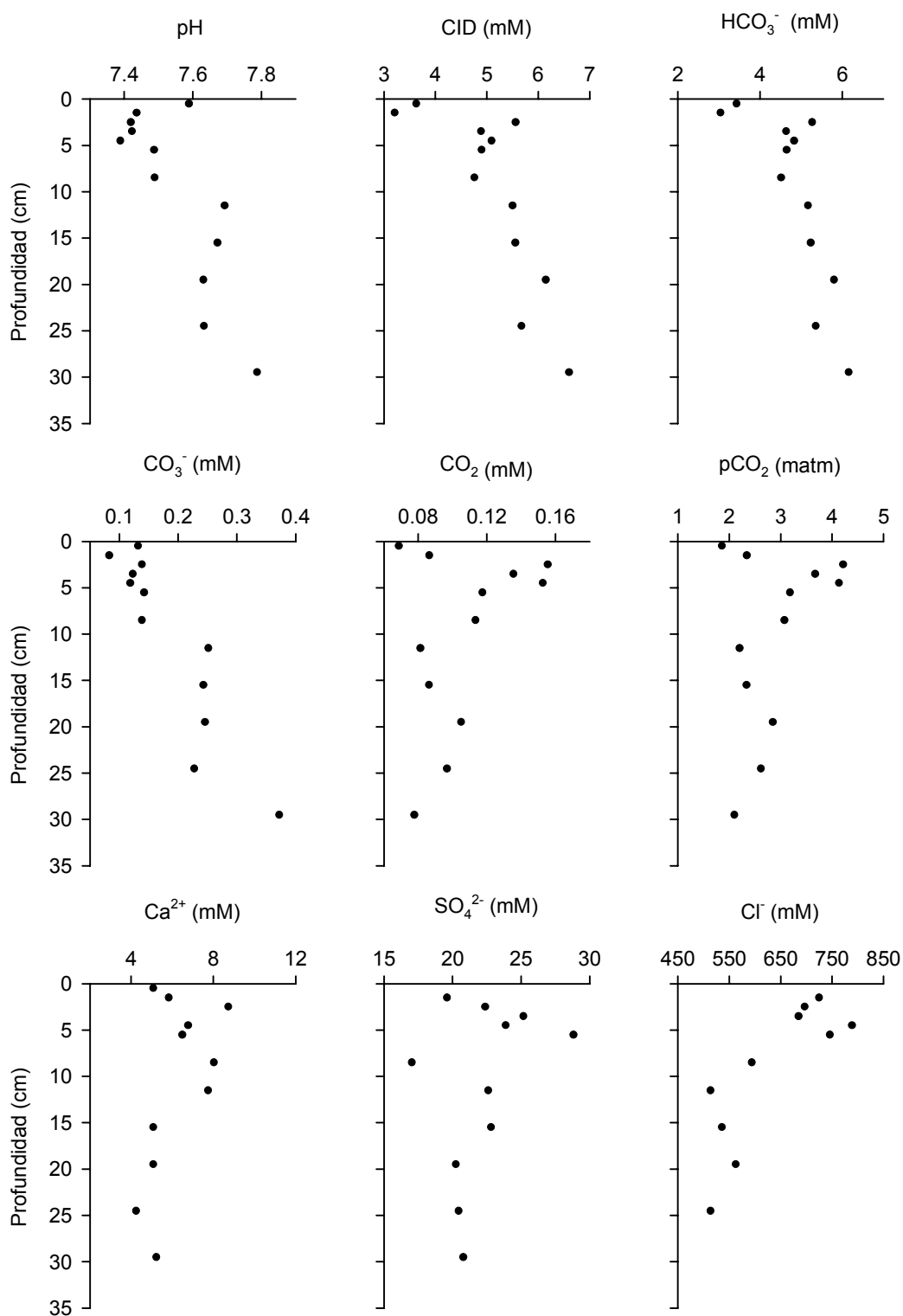


Figura 1.5. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación HU4 en el muestreo realizado el 16/09/98.

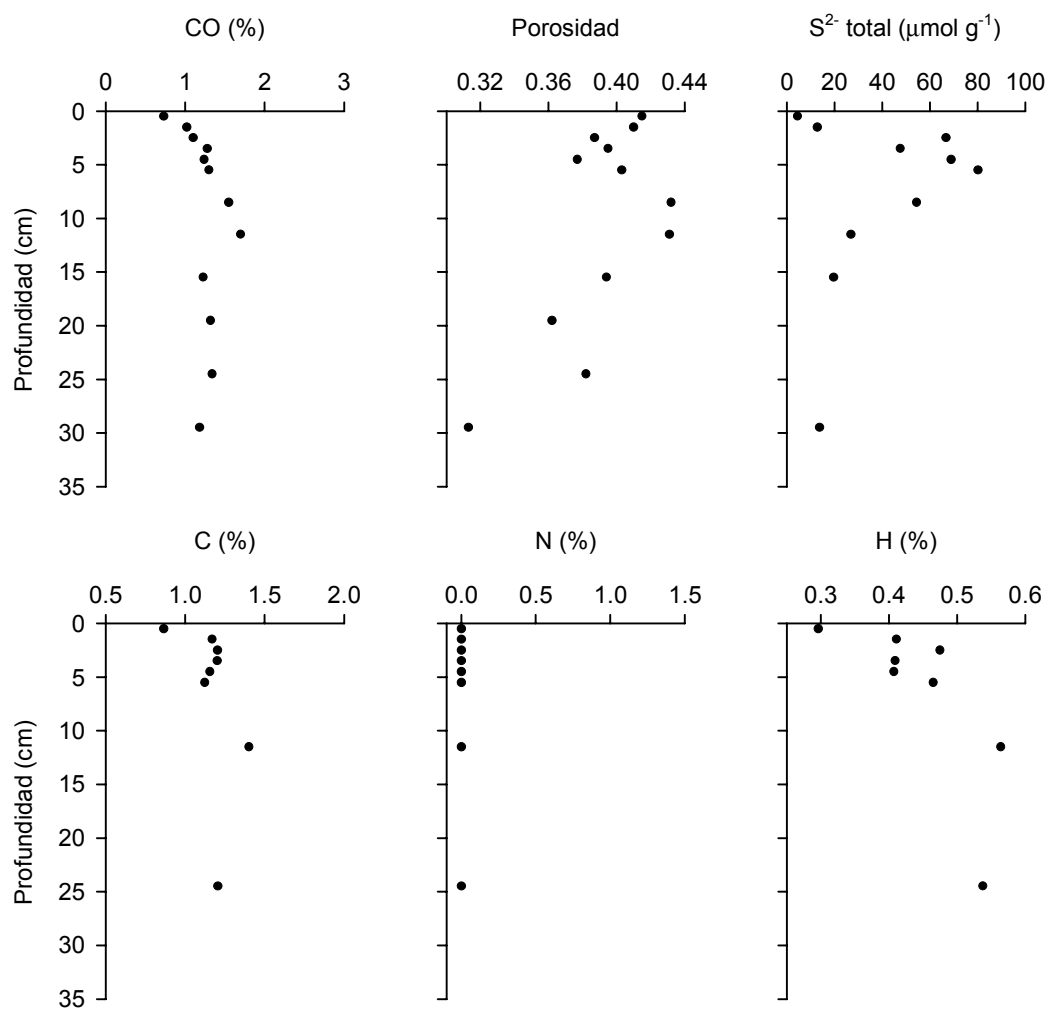


Figura I.6. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación HU4 en el muestreo realizado el 16/09/98.

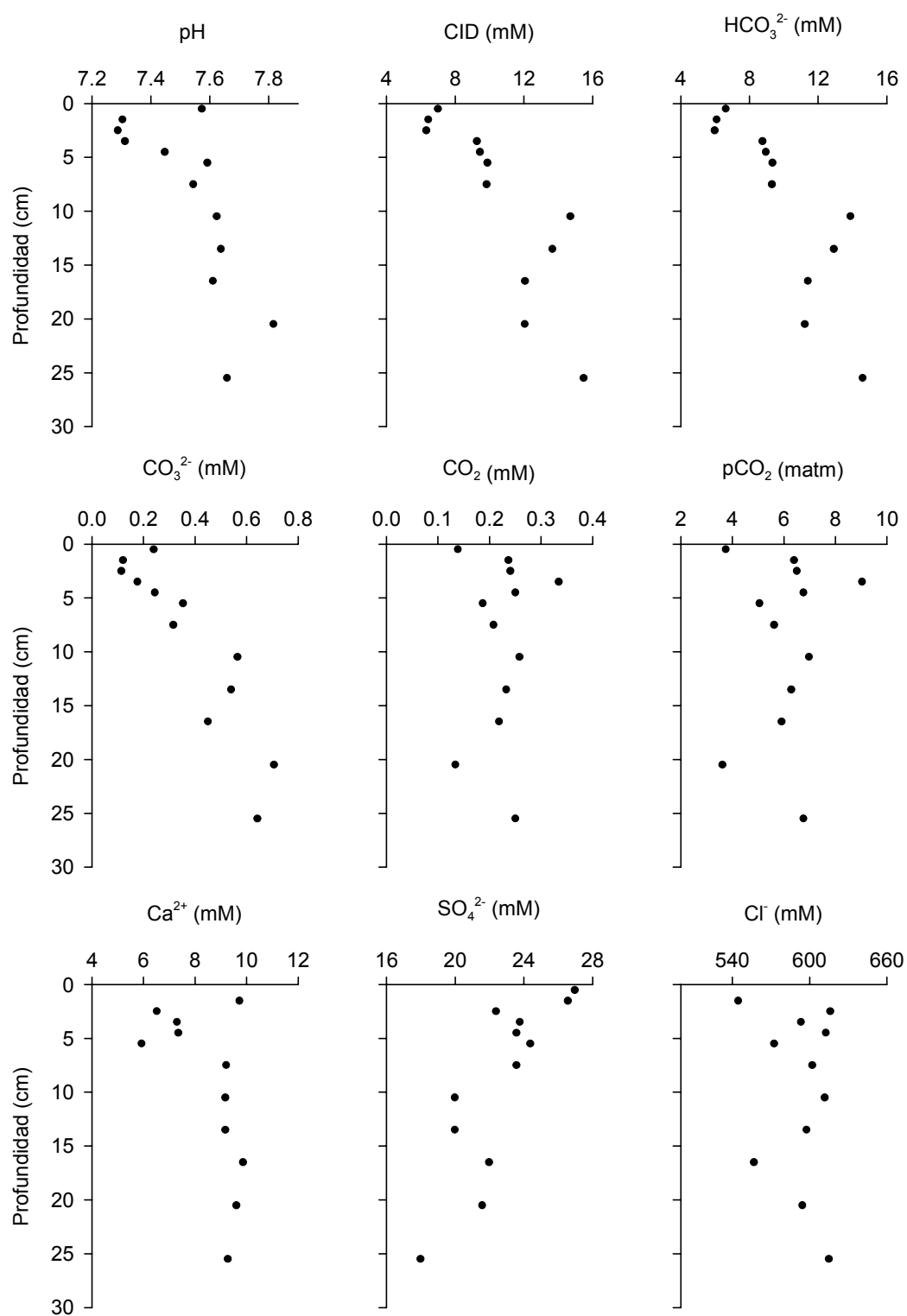


Figura I.7. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PR en el muestreo realizado el 25/02/98.

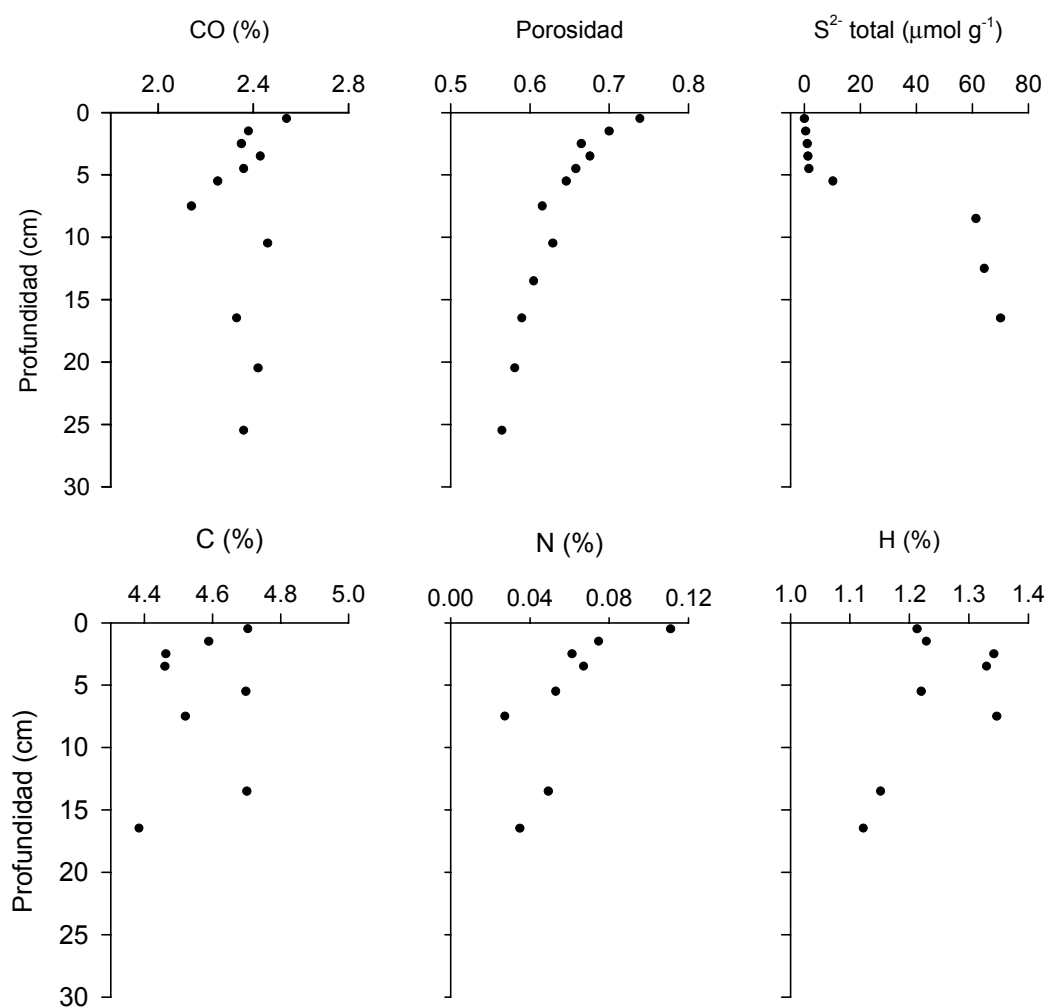


Figura I.8. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación PR en el muestreo realizado el 25/02/98.

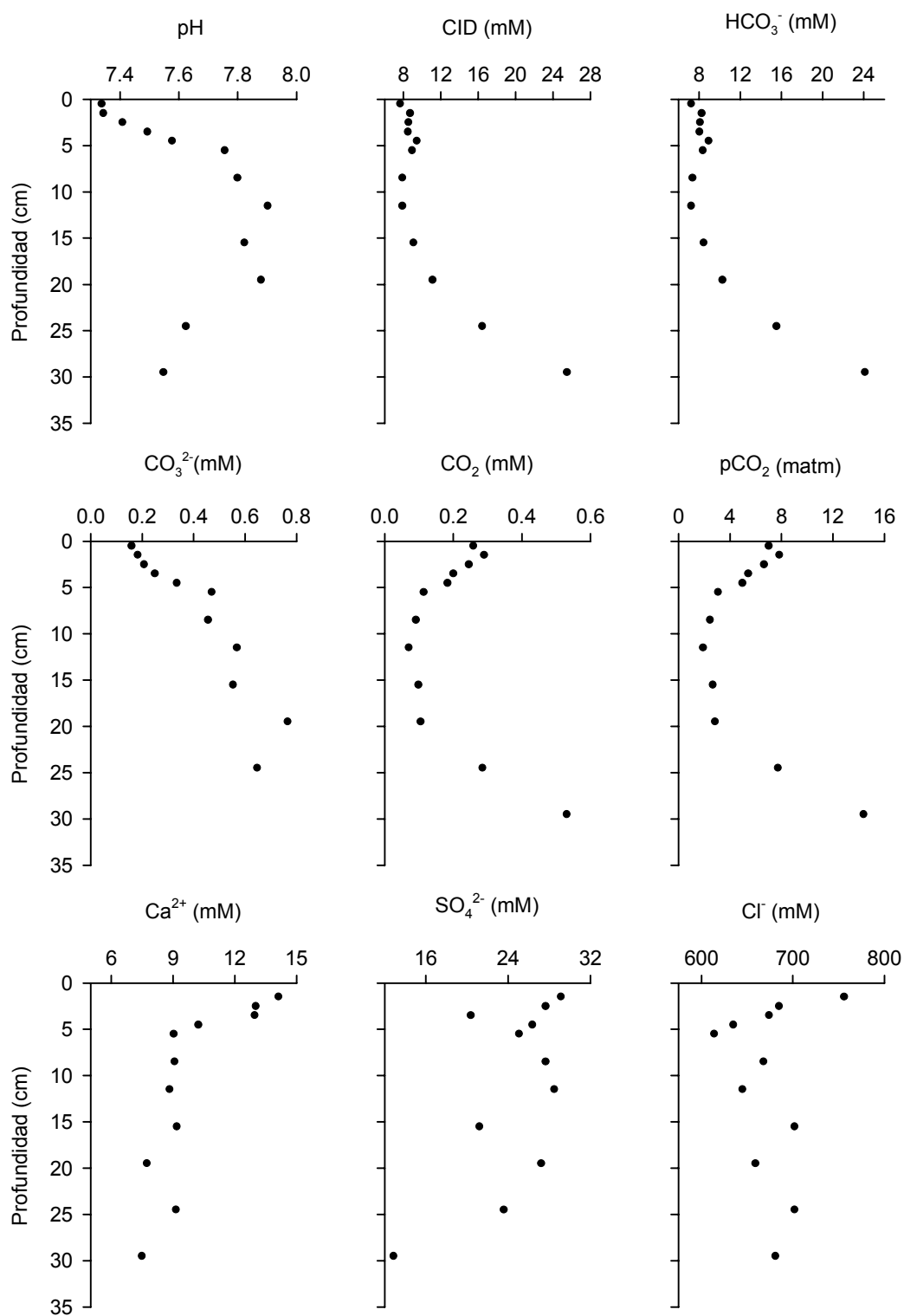


Figura I.9. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PR en el muestreo realizado el 12/11/98.

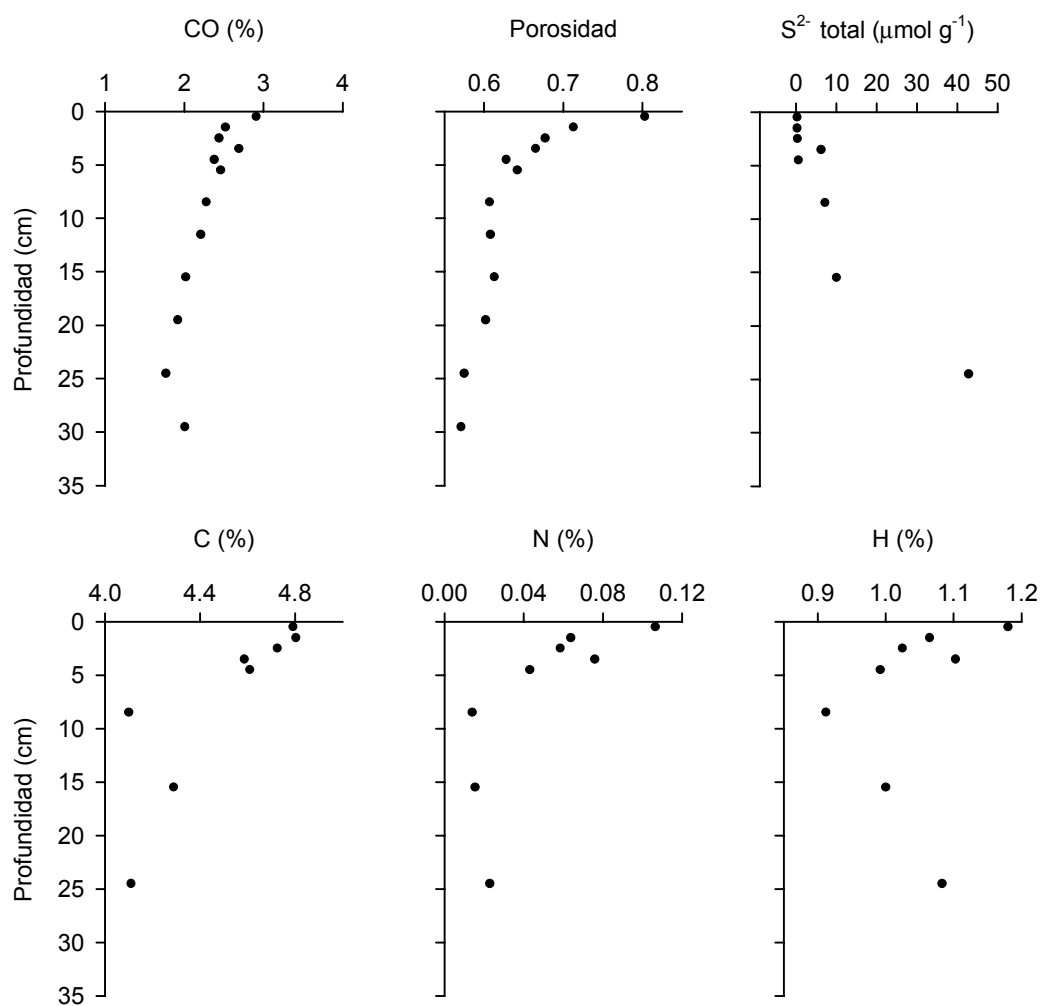


Figura I.10. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación PR en el muestreo realizado el 12/11/98.

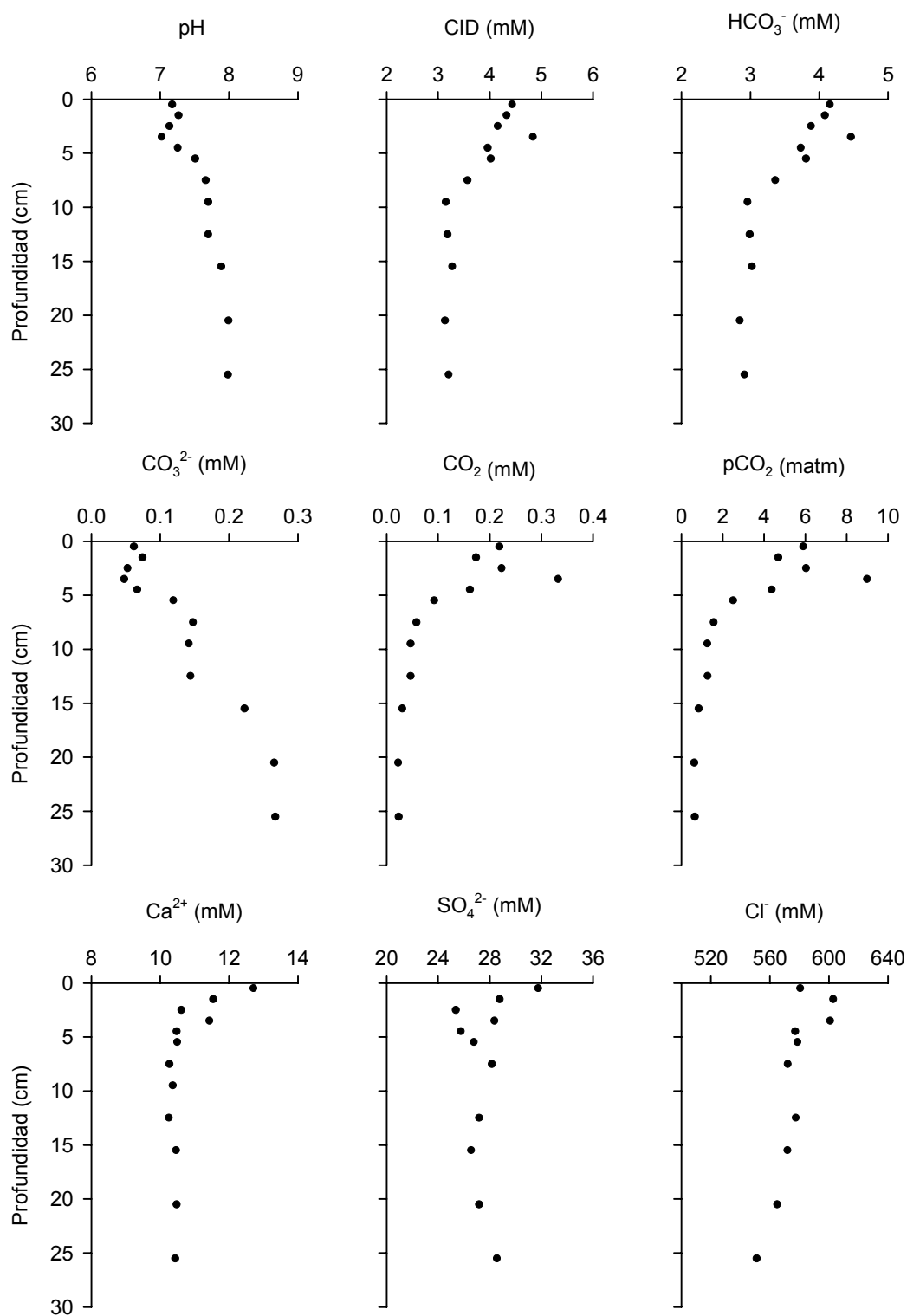


Figura I.11. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación GA en el muestreo realizado el 5/03/98.

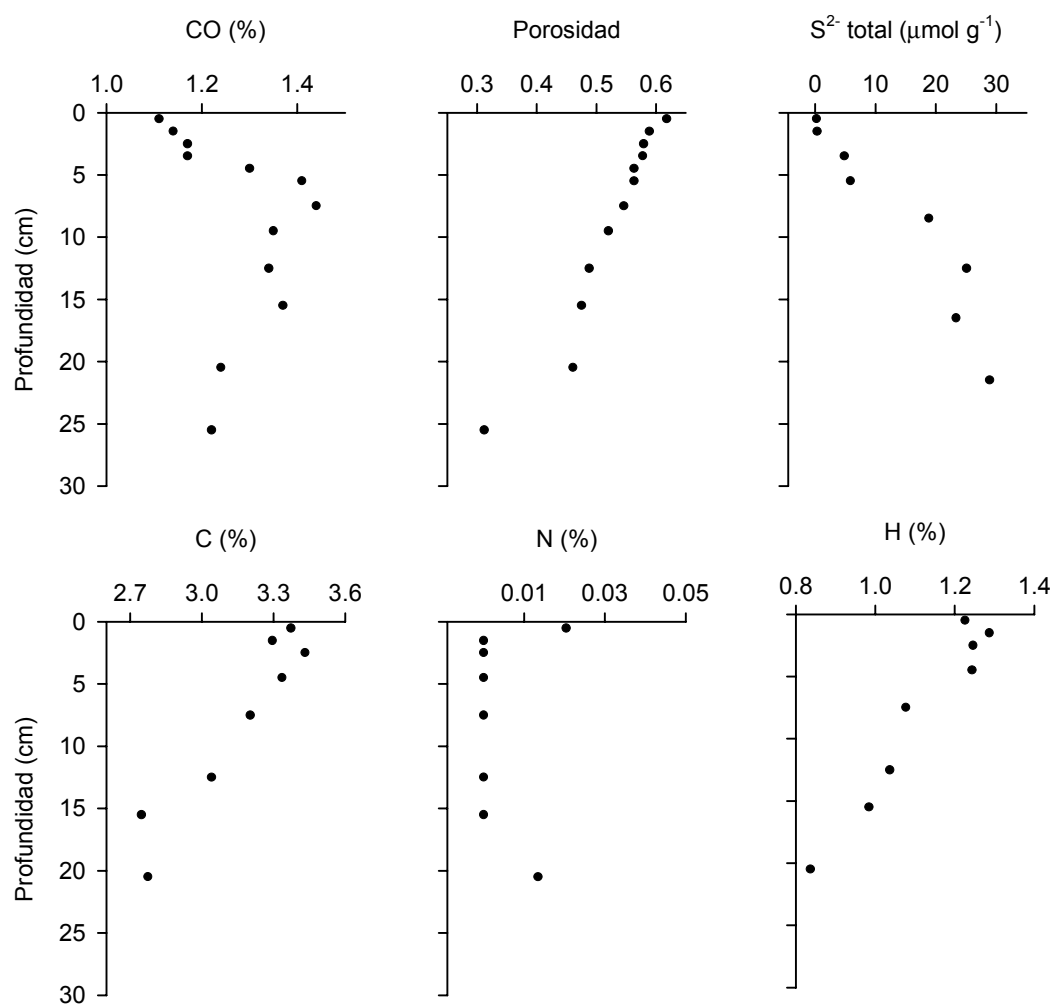


Figura I.12. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación GA en el muestreo realizado el 5/03/98.

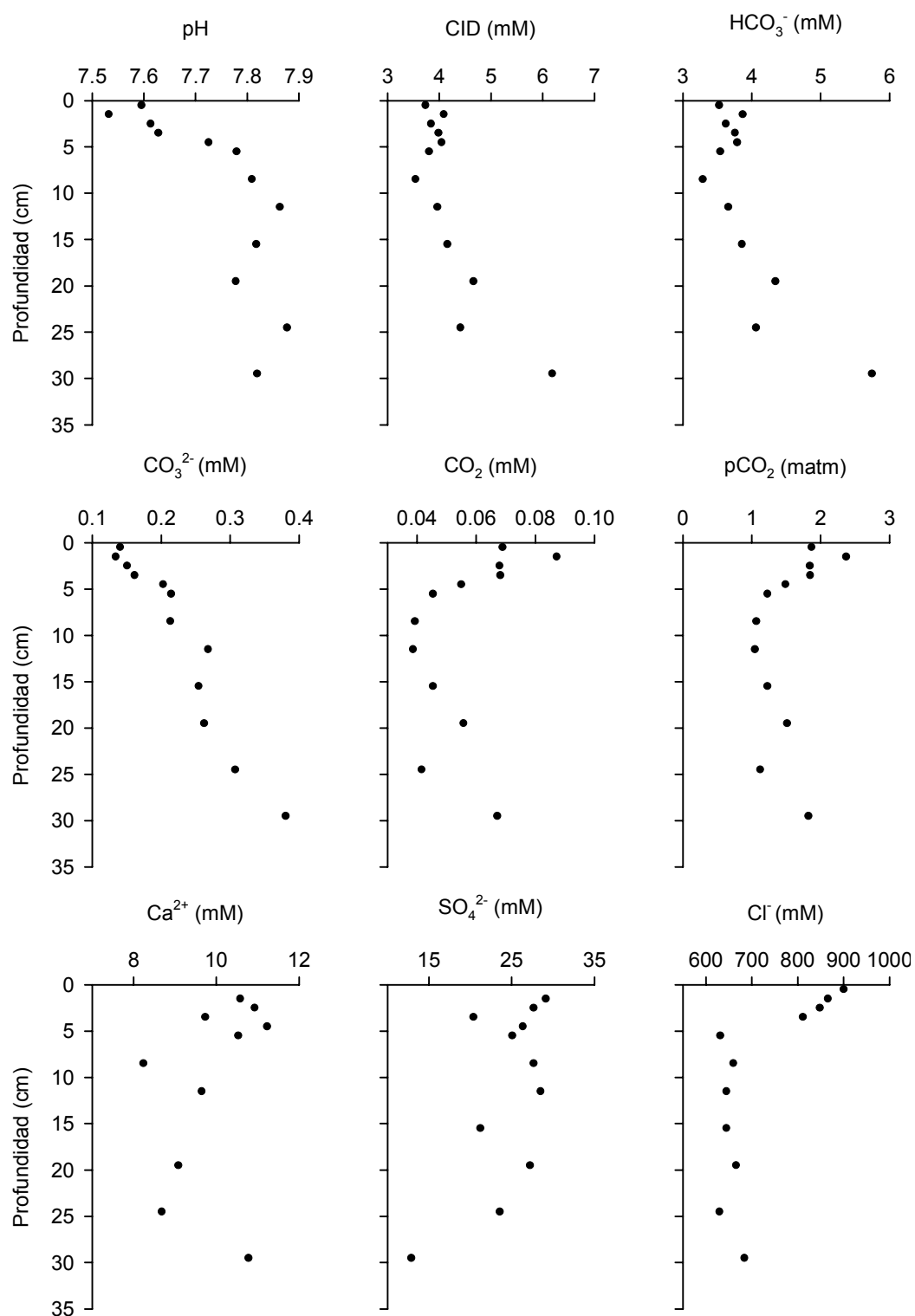


Figura I.13. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación GA en el muestreo realizado el 11/11/98.

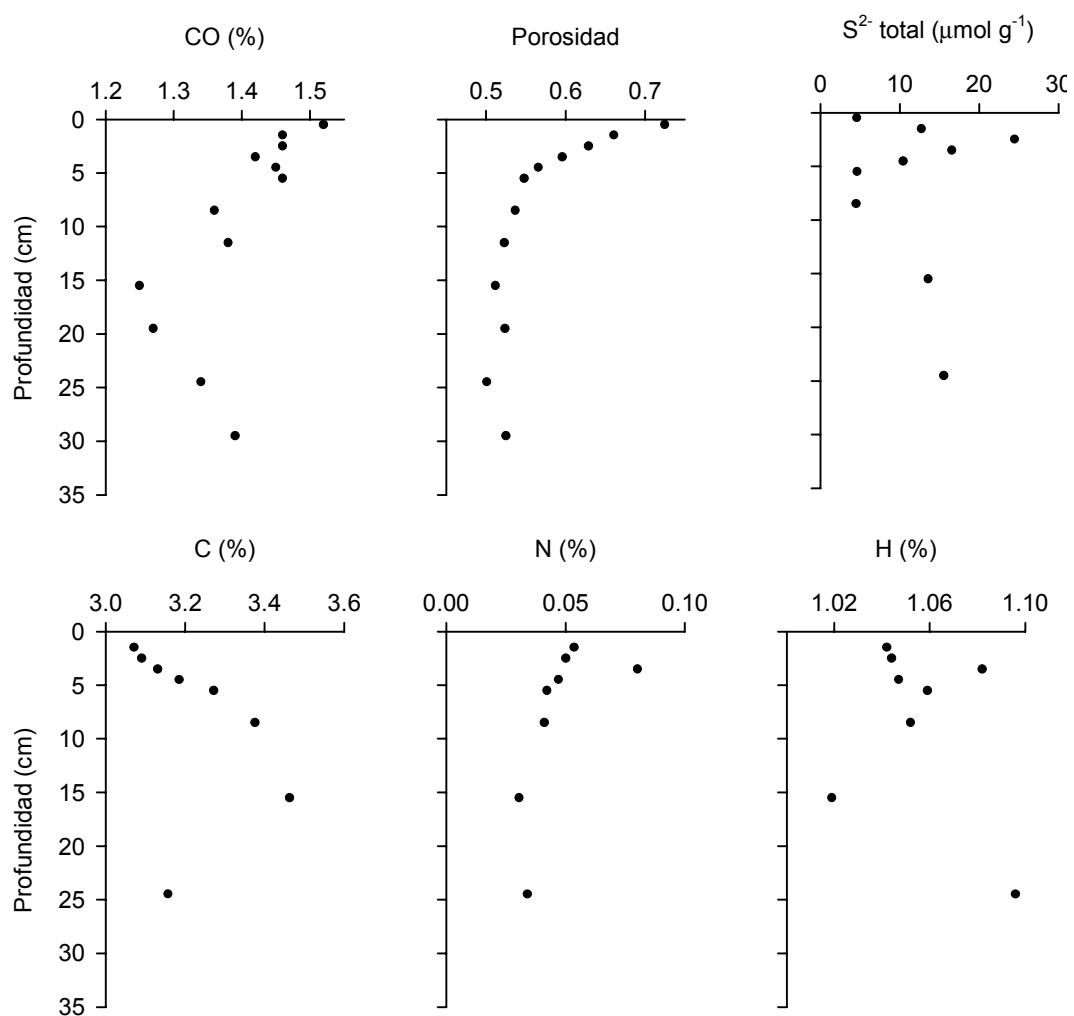


Figura I.14. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación GA en el muestreo realizado el 11/11/98.

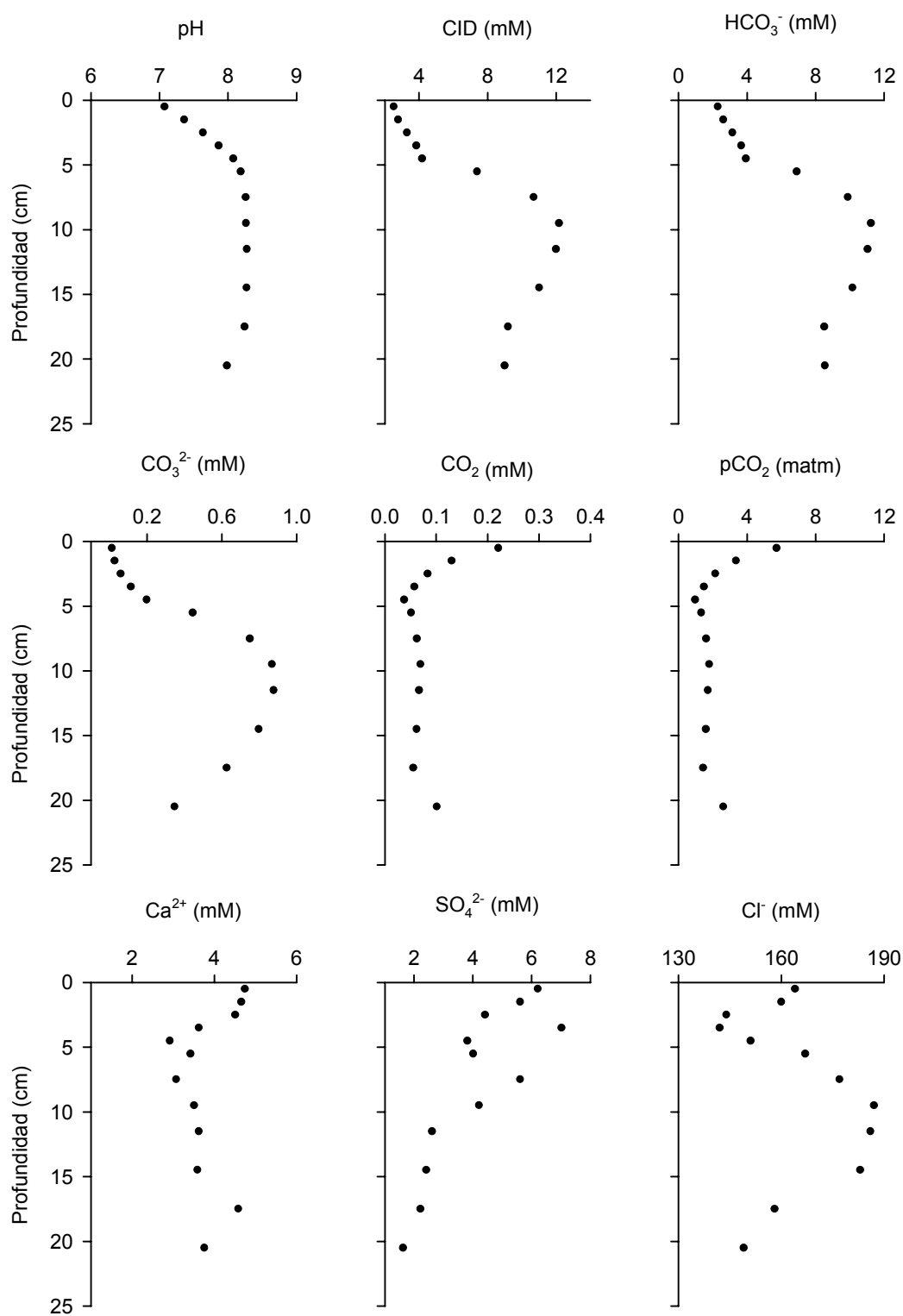


Figura I.15. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PAE1 en el muestreo realizado el 20/01/98.

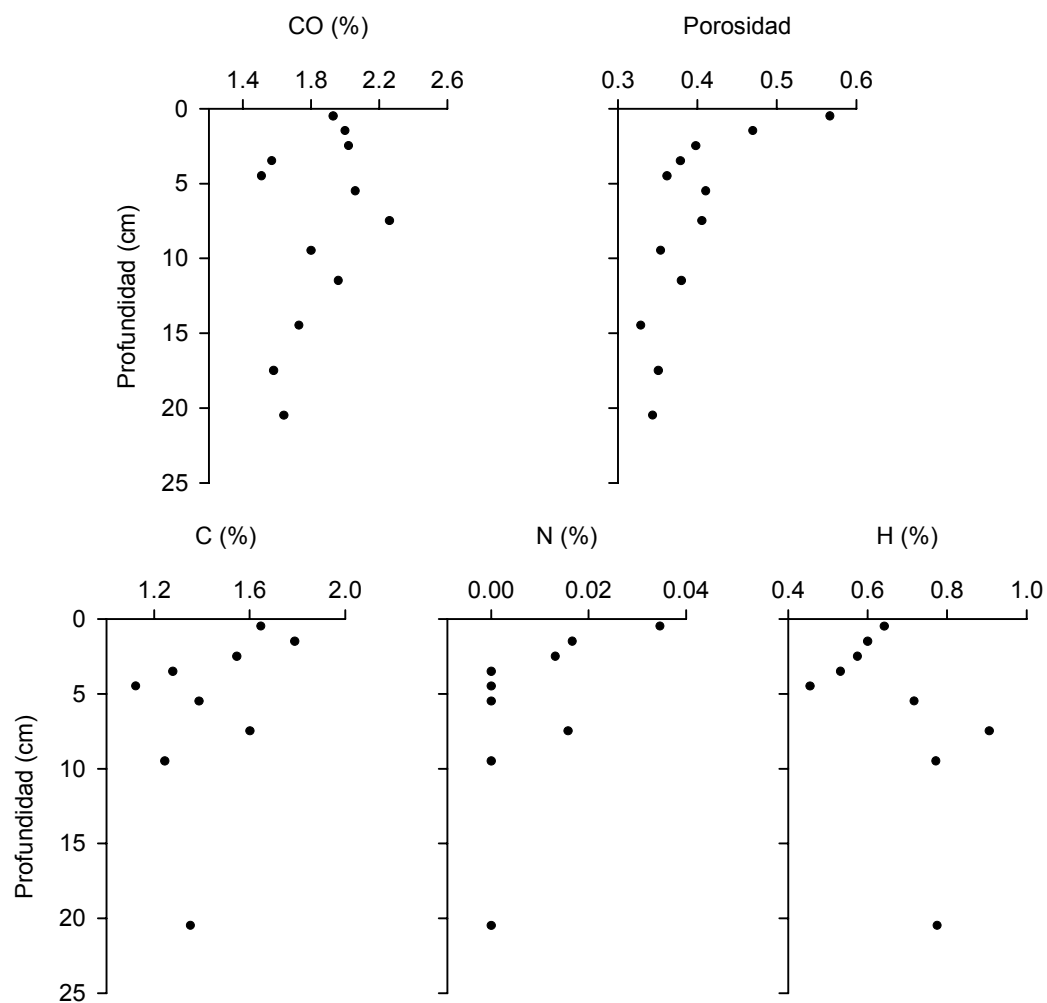


Figura I.16. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación PAE1 en el muestreo realizado el 20/01/98.

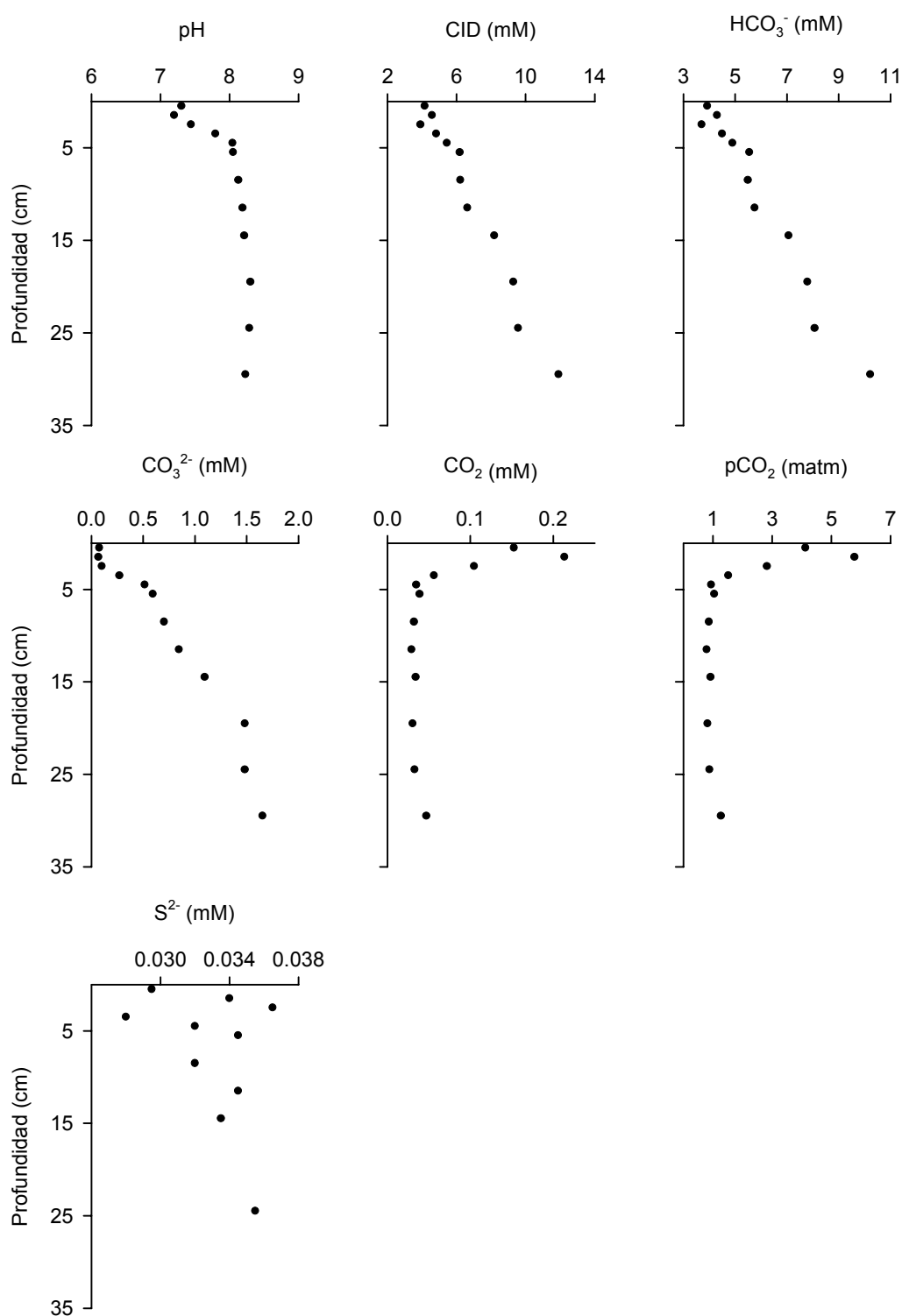


Figura I.17. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂ y S²⁻ en el agua intersticial de la estación PAE2 en el muestreo realizado el 2/04/97.

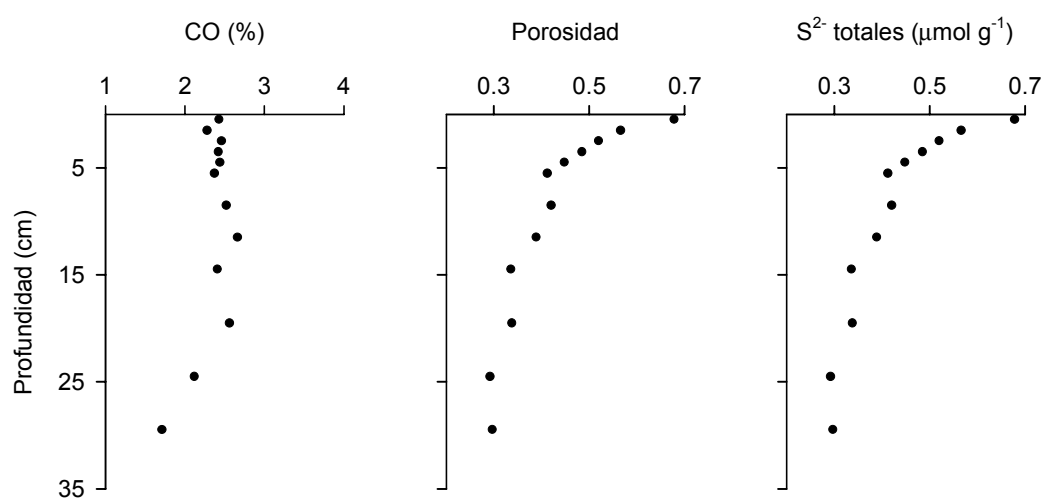


Figura I.18. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%) y S²⁻ total en el sedimento de la estación PAE2 en el muestreo realizado 2/04/97.

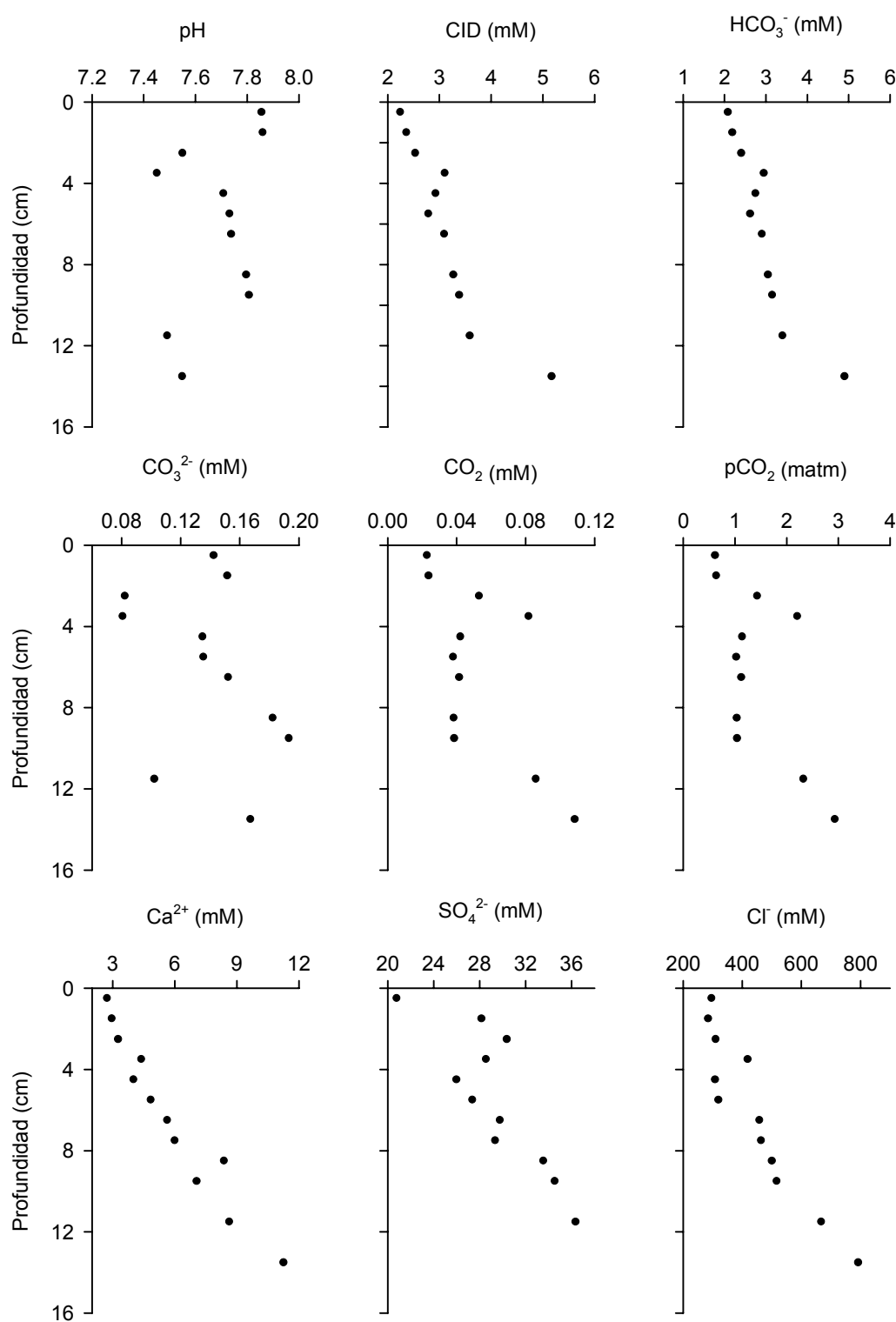


Figura I.19. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PAE2 en el muestreo realizado el 21/07/97.

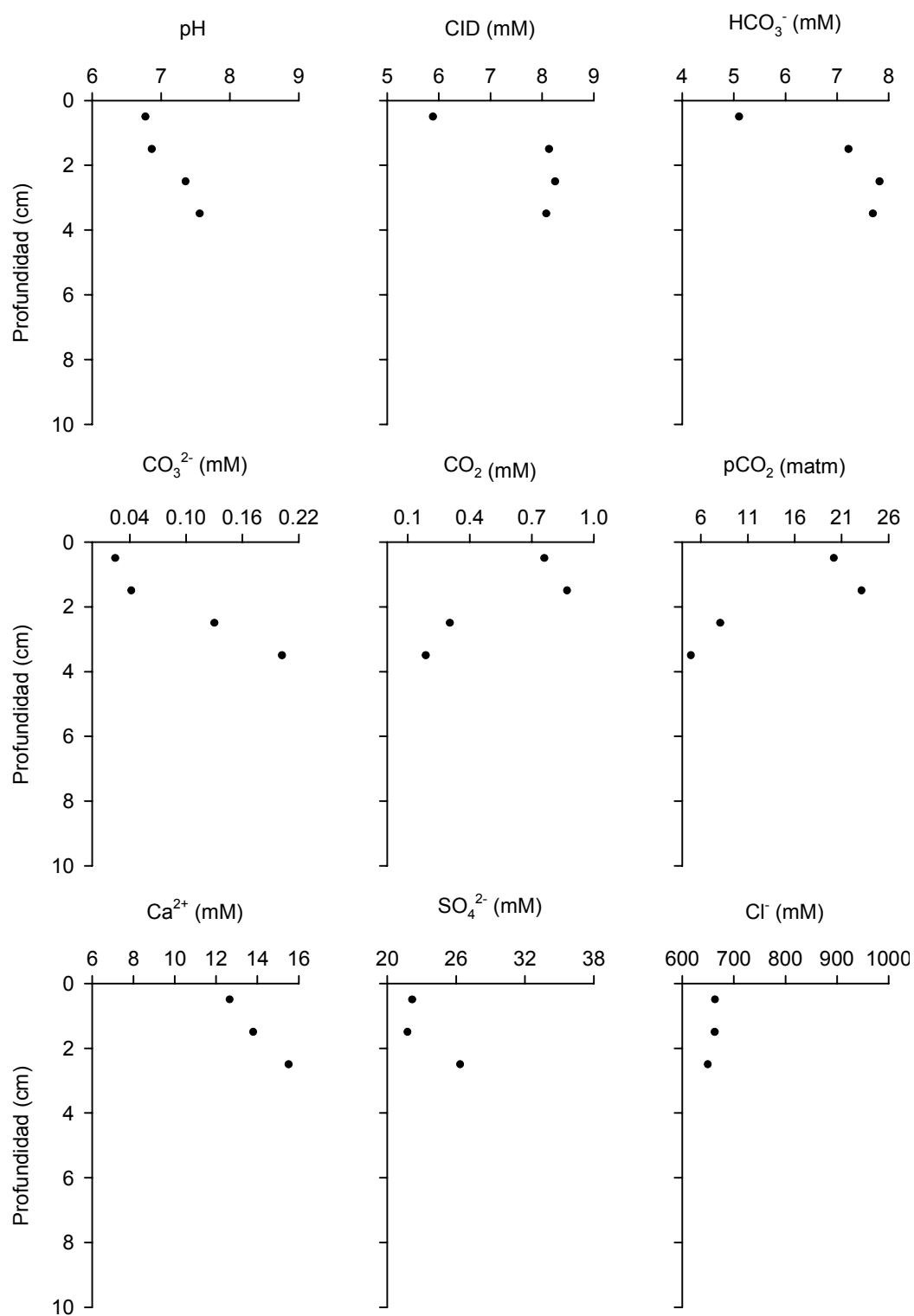


Figura I.20. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 , pCO_2 , Ca^{2+} , SO_4^{2-} y Cl^- en el agua intersticial de la estación PAE2 en el muestreo realizado el 22/01/98.

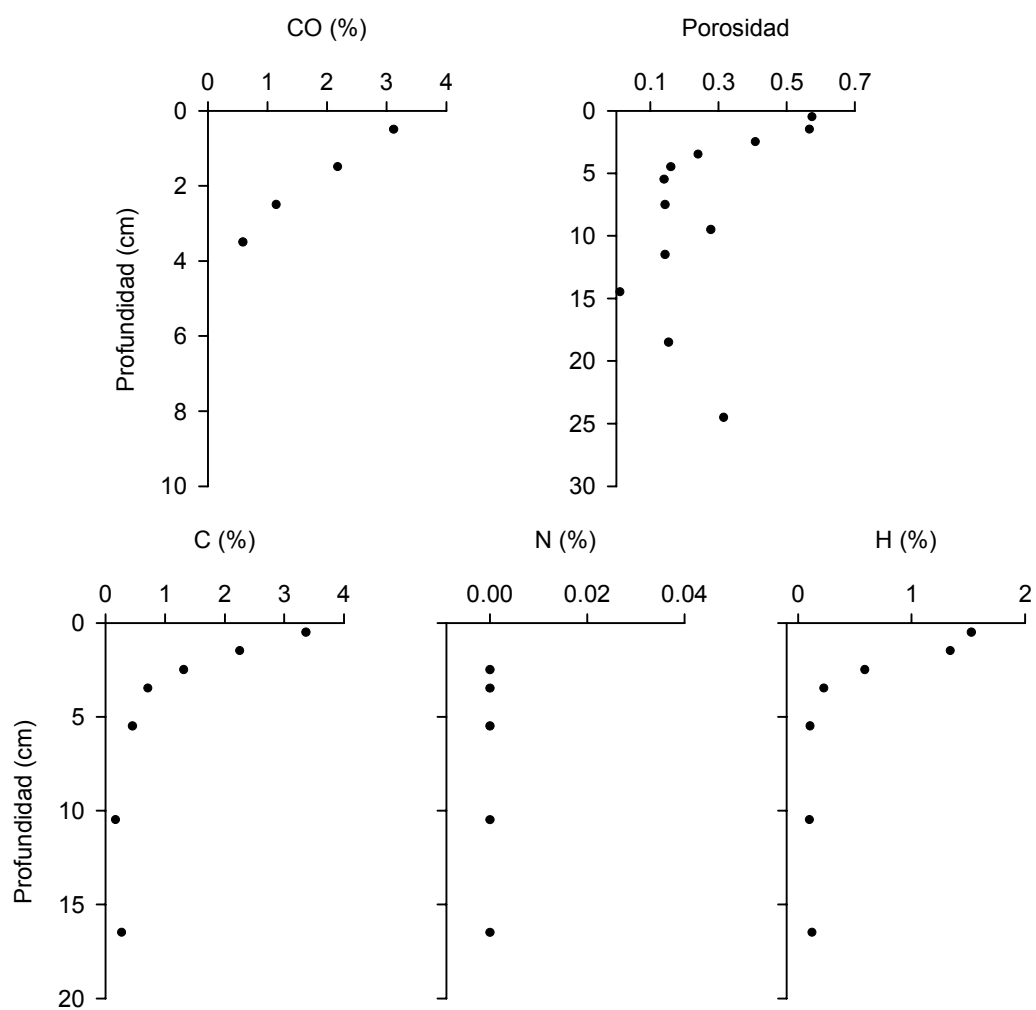


Figura I.21. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación PAE2 en el muestreo realizado el 22/01/98.

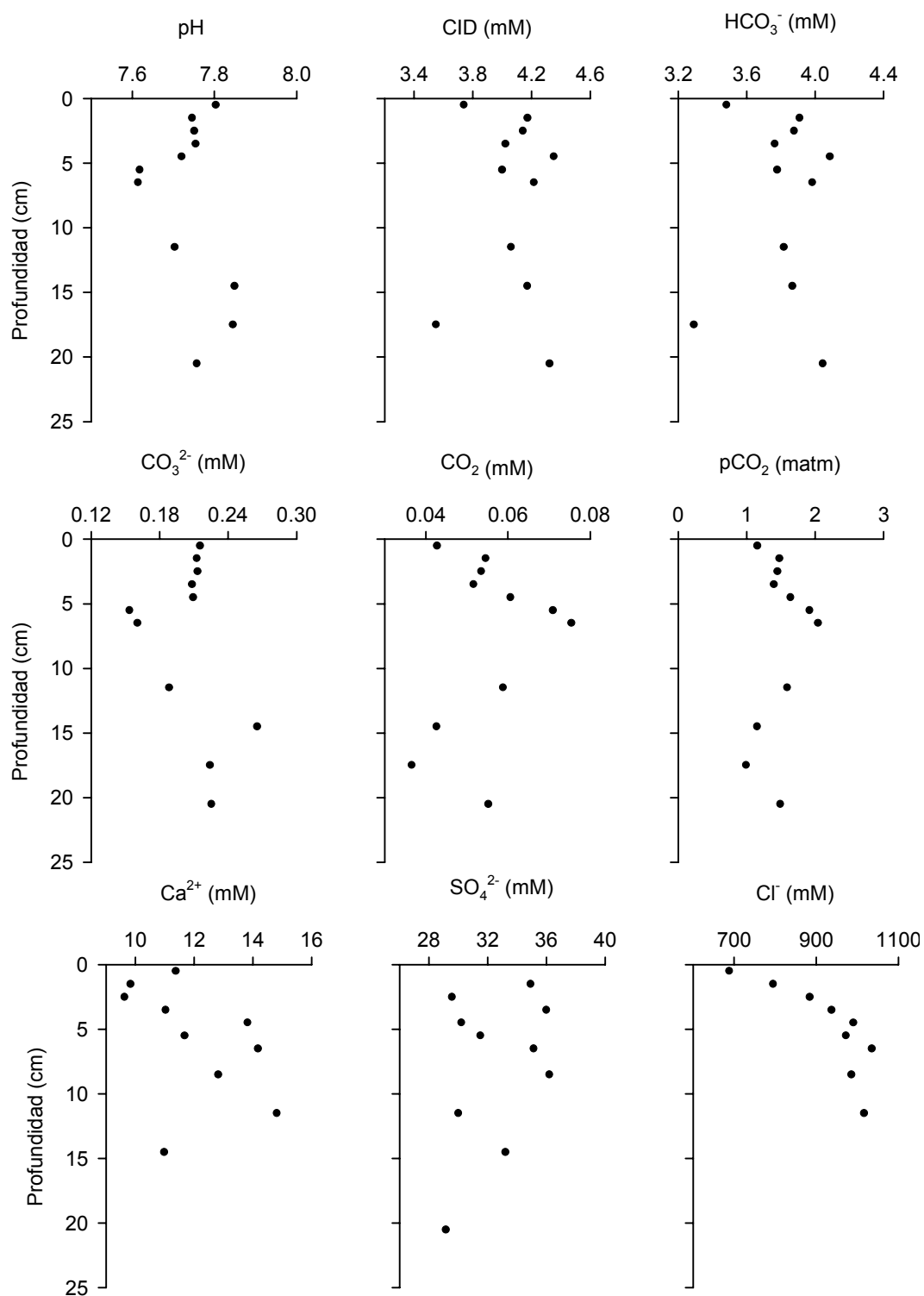


Figura I.22. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PAE2 en el muestreo realizado el 23/07/98.

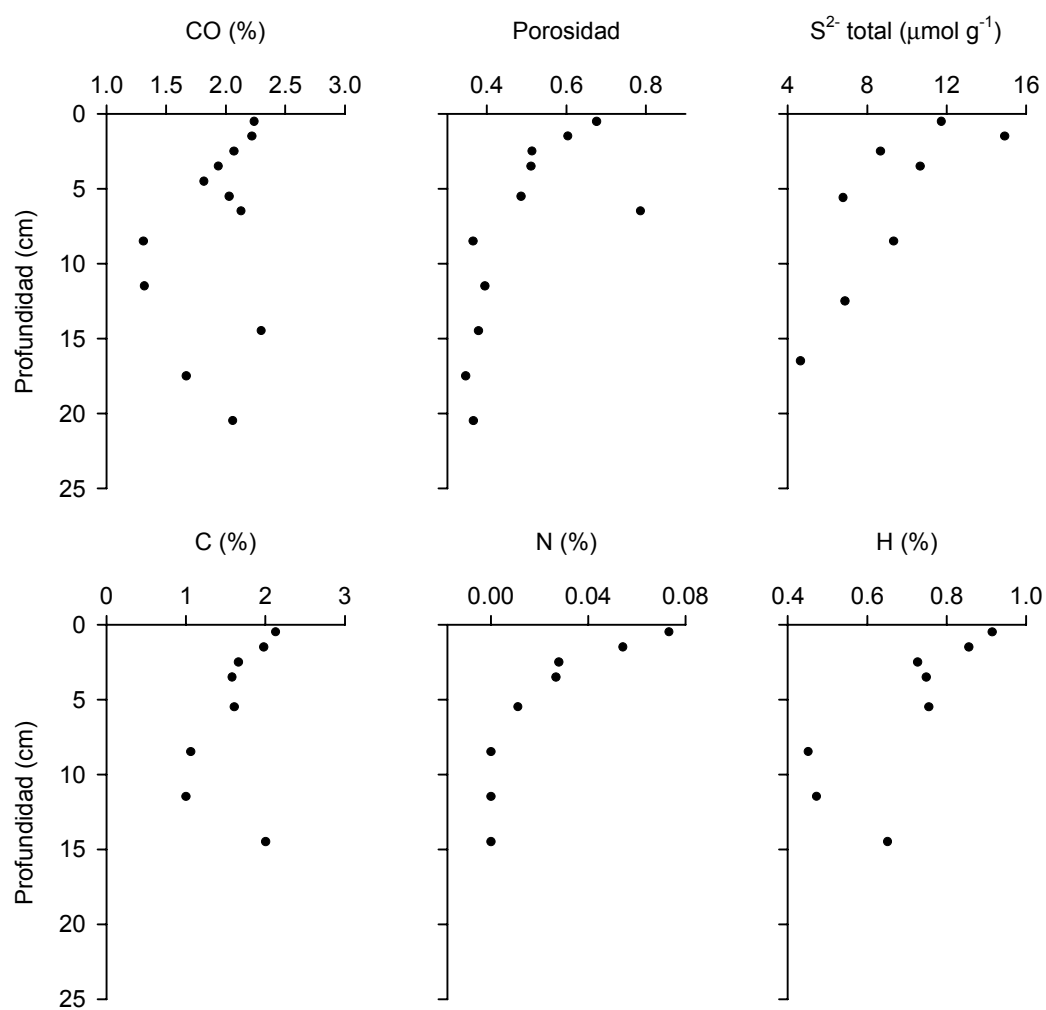


Figura I.23. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación PAE2 en el muestreo realizado el 23/07/98.

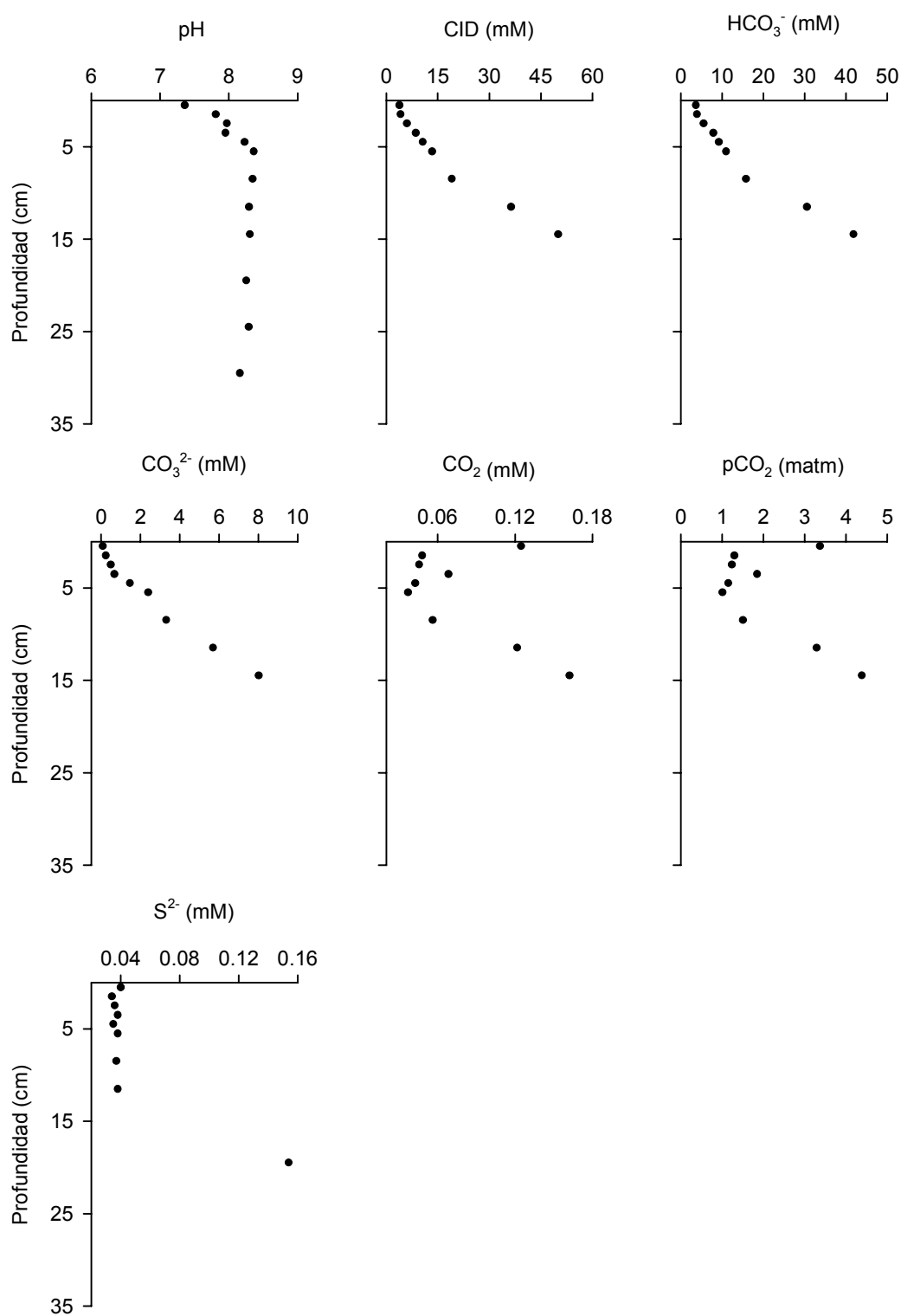


Figura I.24. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, S²⁻ en el agua intersticial de la estación PAE3 en el muestreo realizado el 2/04/97.

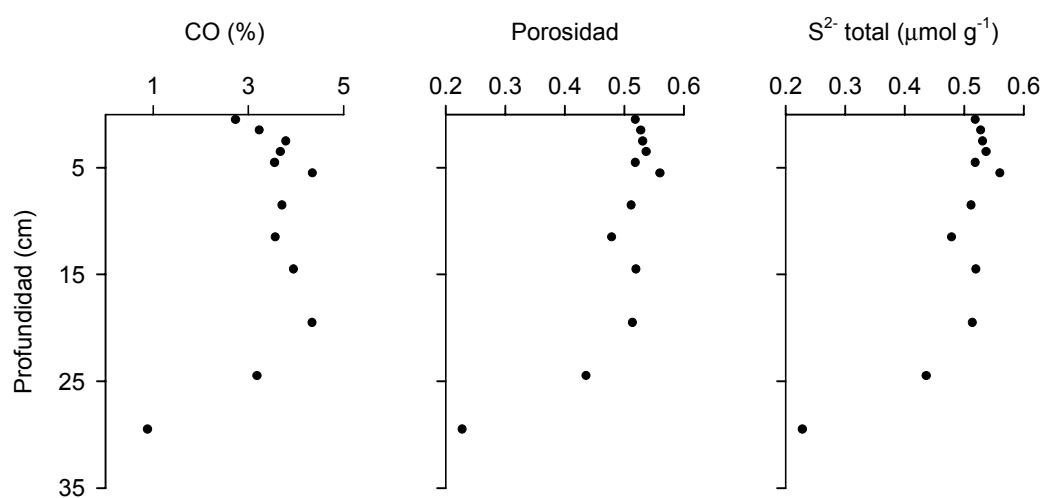


Figura I.25. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%) y S²⁻ total en el sedimento de la estación PAE3 en el muestreo realizado el 2/04/97.

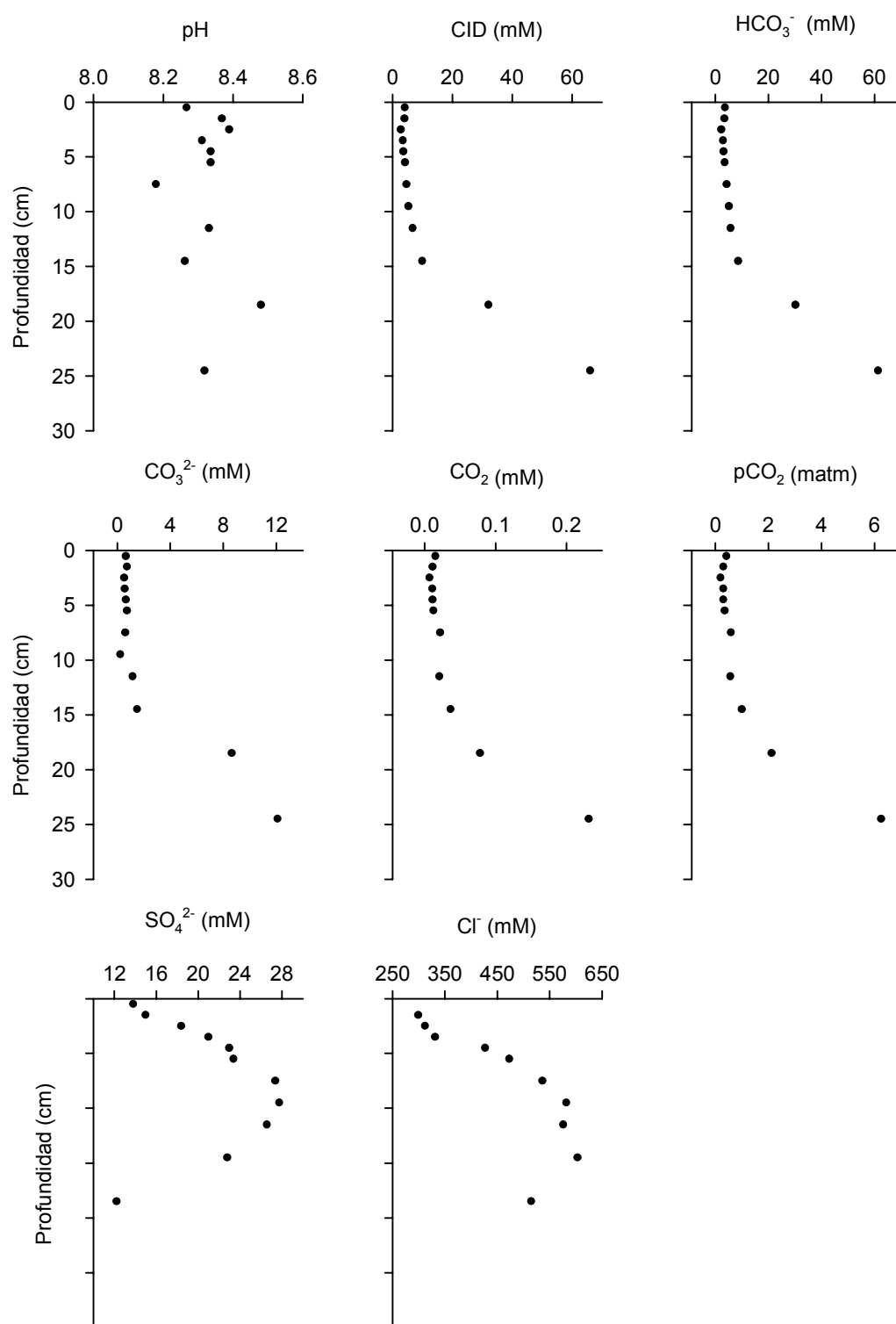


Figura I.26. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, SO₄²⁻, Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PAE3 en el muestreo realizado el 23/07/97.

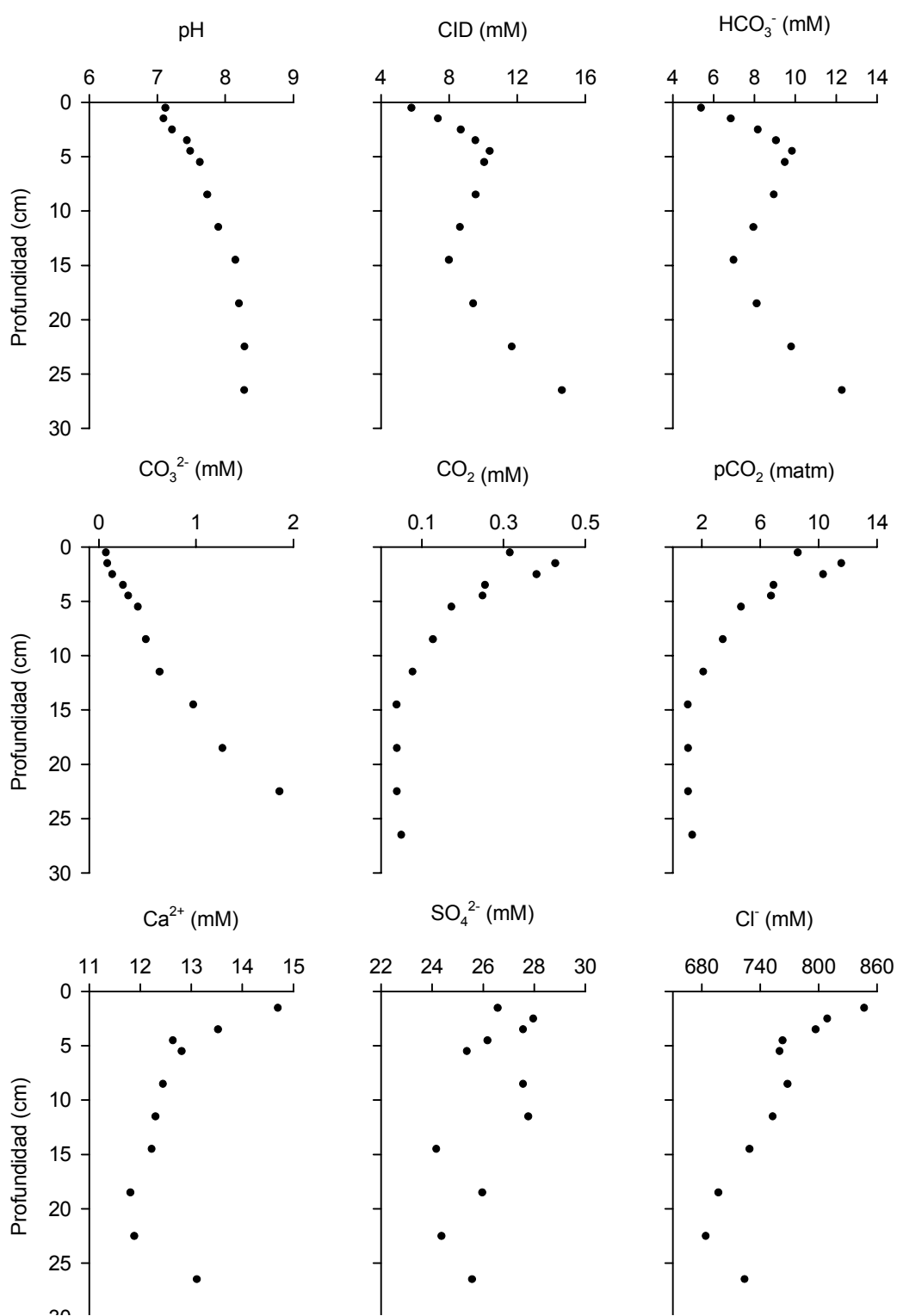


Figura I.27. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PAE3 en el muestreo realizado el 19/01/98.

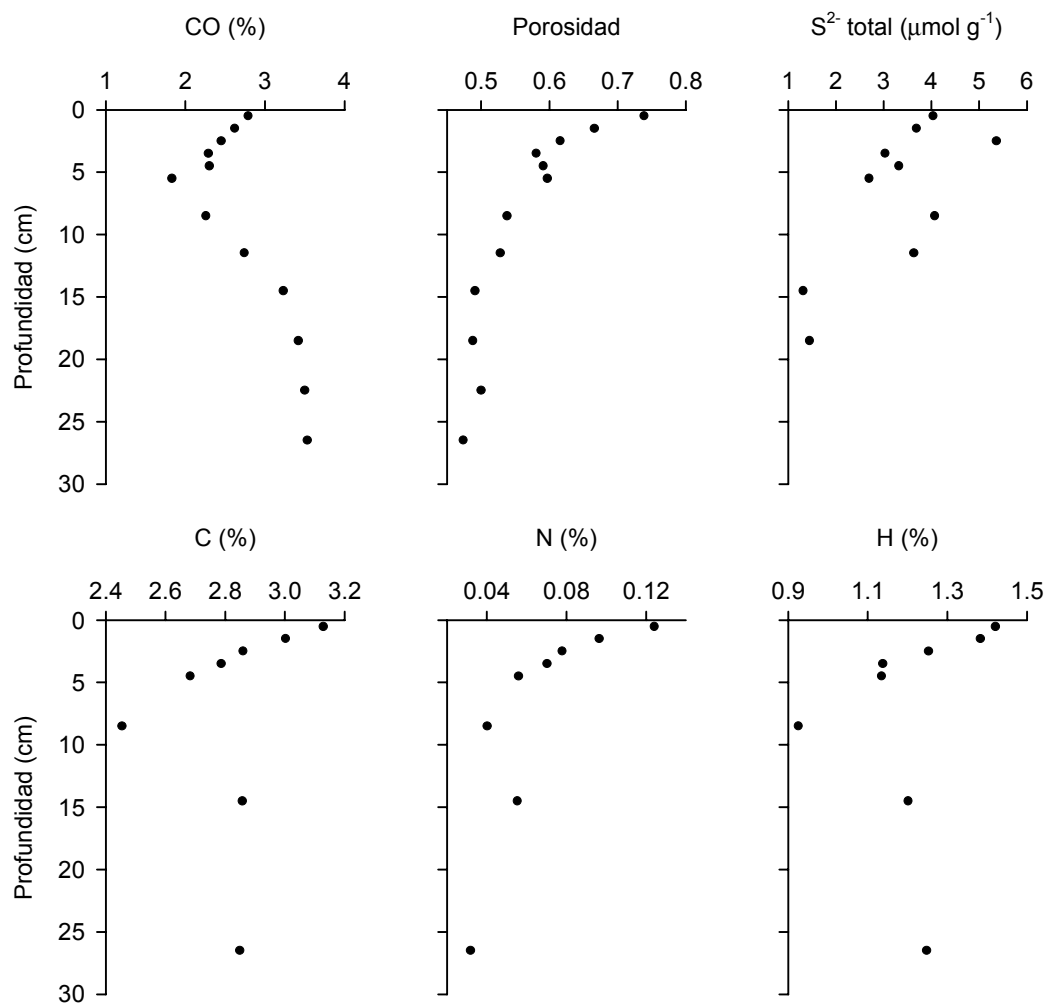


Figura I.28. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación PAE3 en el muestreo realizado el 19/01/98.

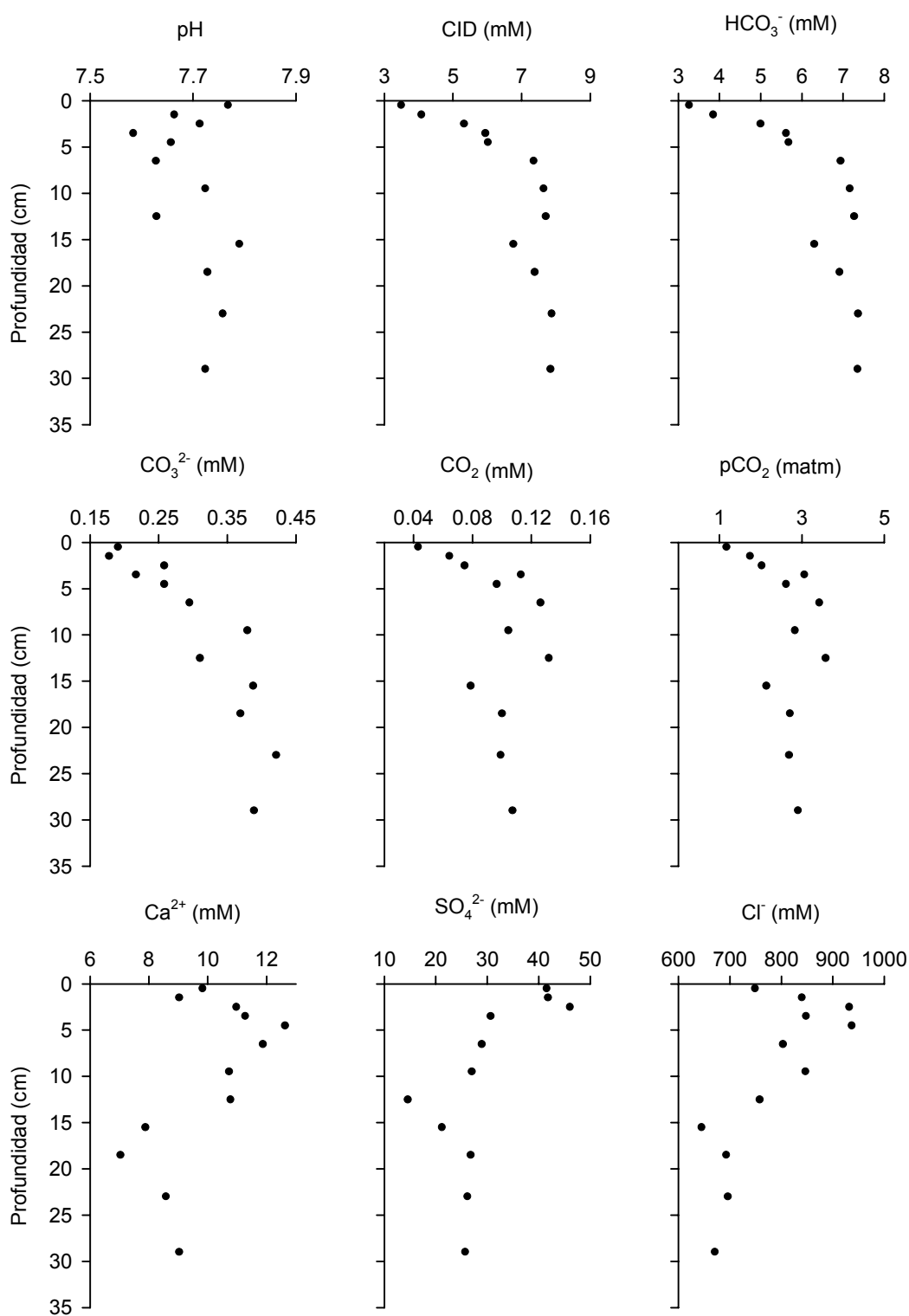


Figura I.29. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PAE3 en el muestreo realizado el 22/07/98.

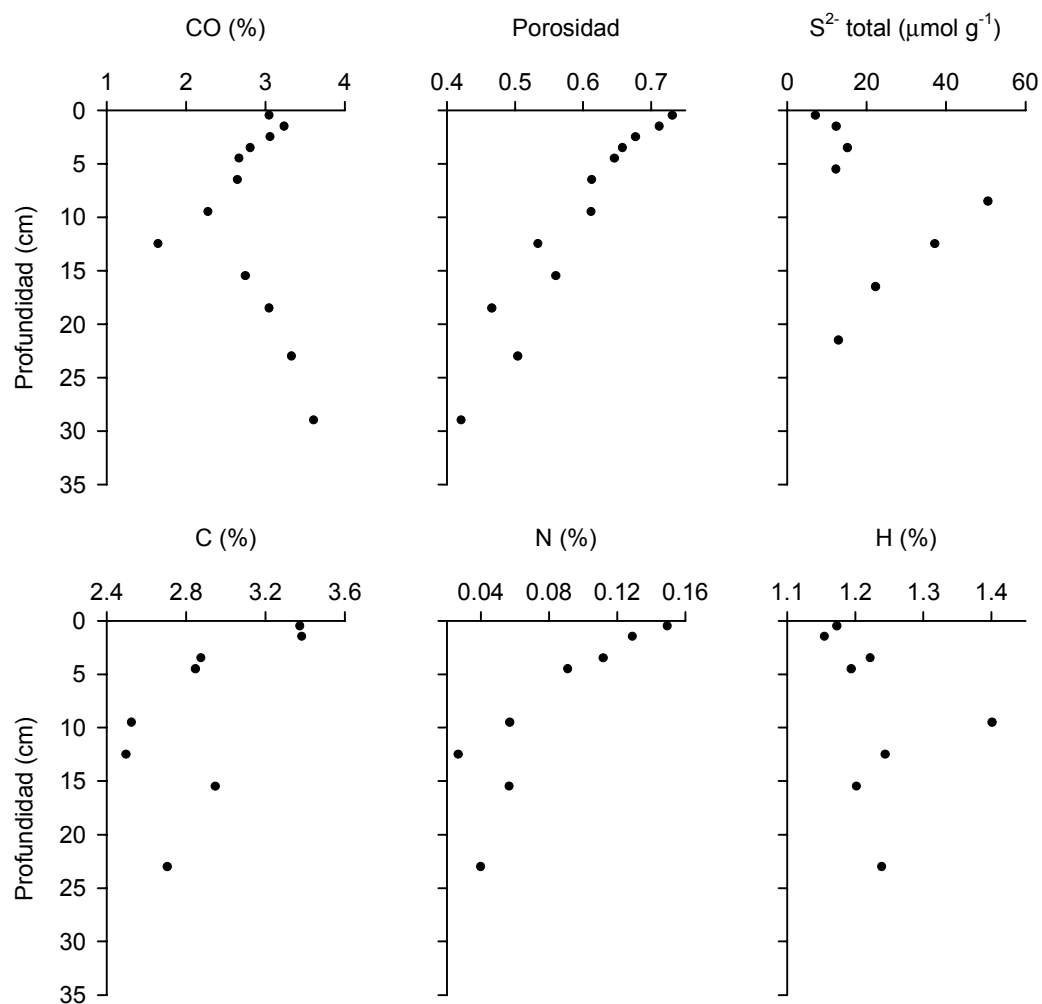


Figura I.30. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación PAE3 en el muestreo realizado el 22/07/98.

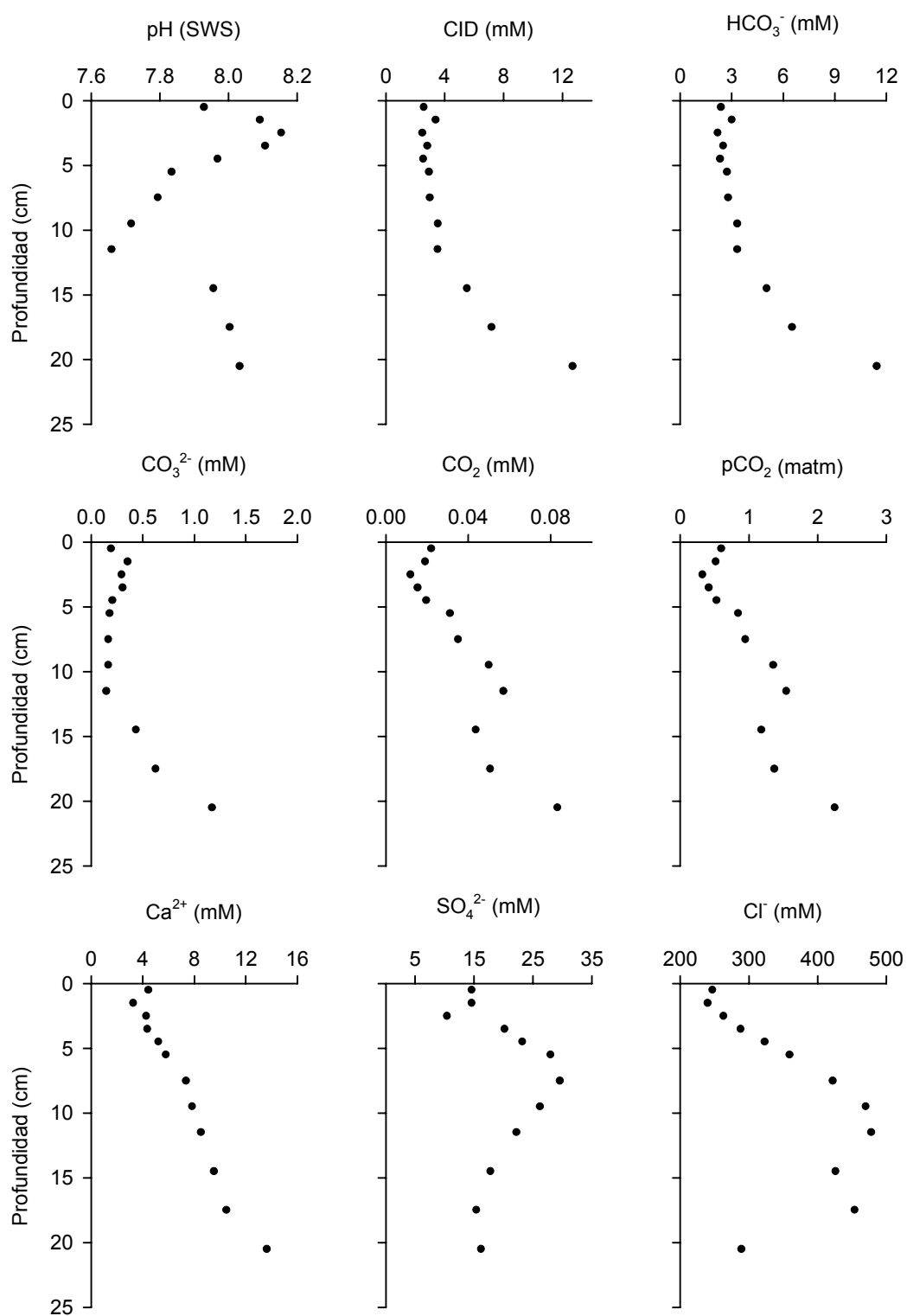


Figura I.31. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PAE4 en el muestreo realizado el 24/07/97.

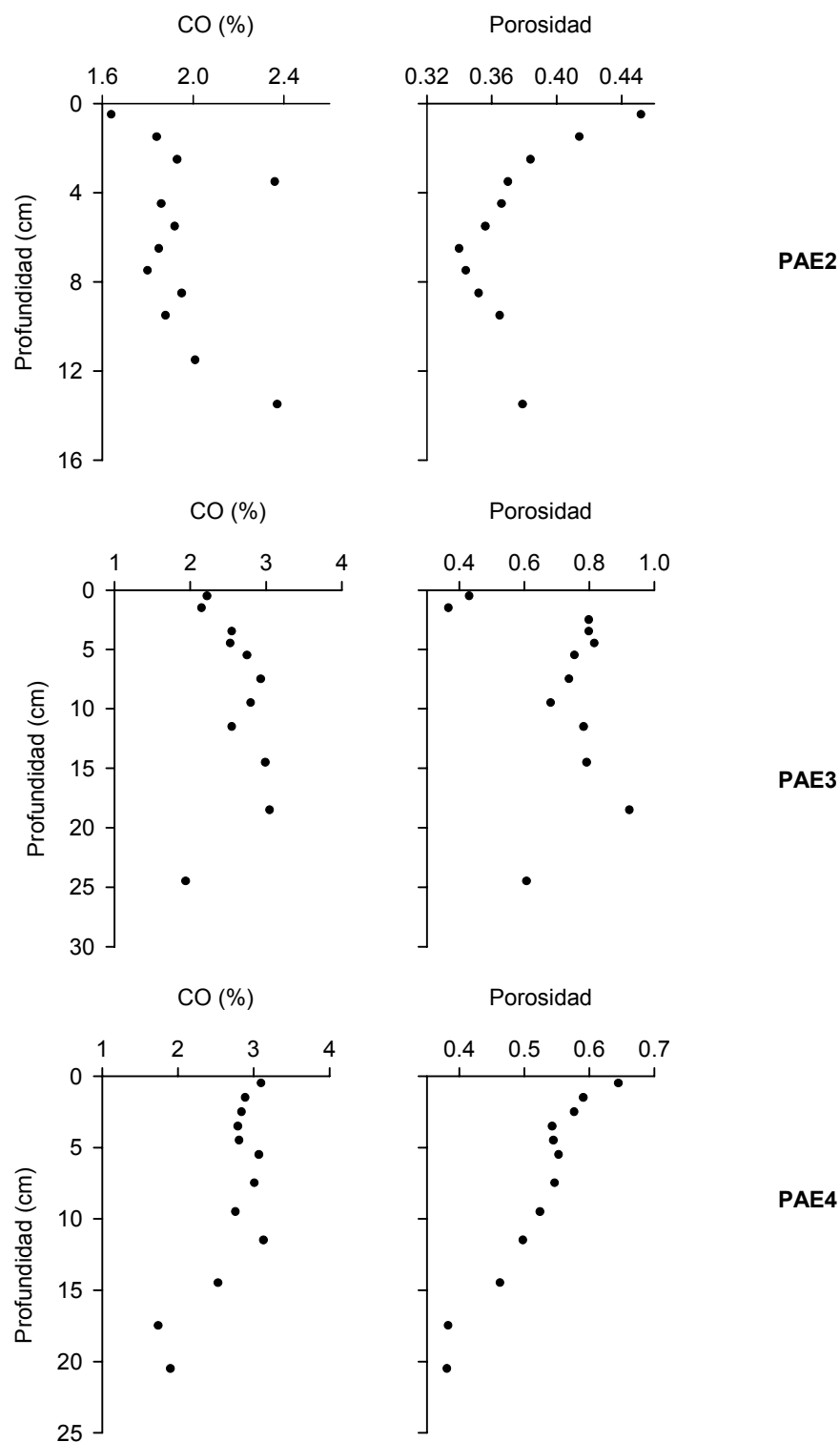


Figura I.23. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%) en el sedimento de las estaciones PAE2, PAE3 y PAE4 en los muestreos realizados el 21, 23 y 24 de Julio de 1997 respectivamente.

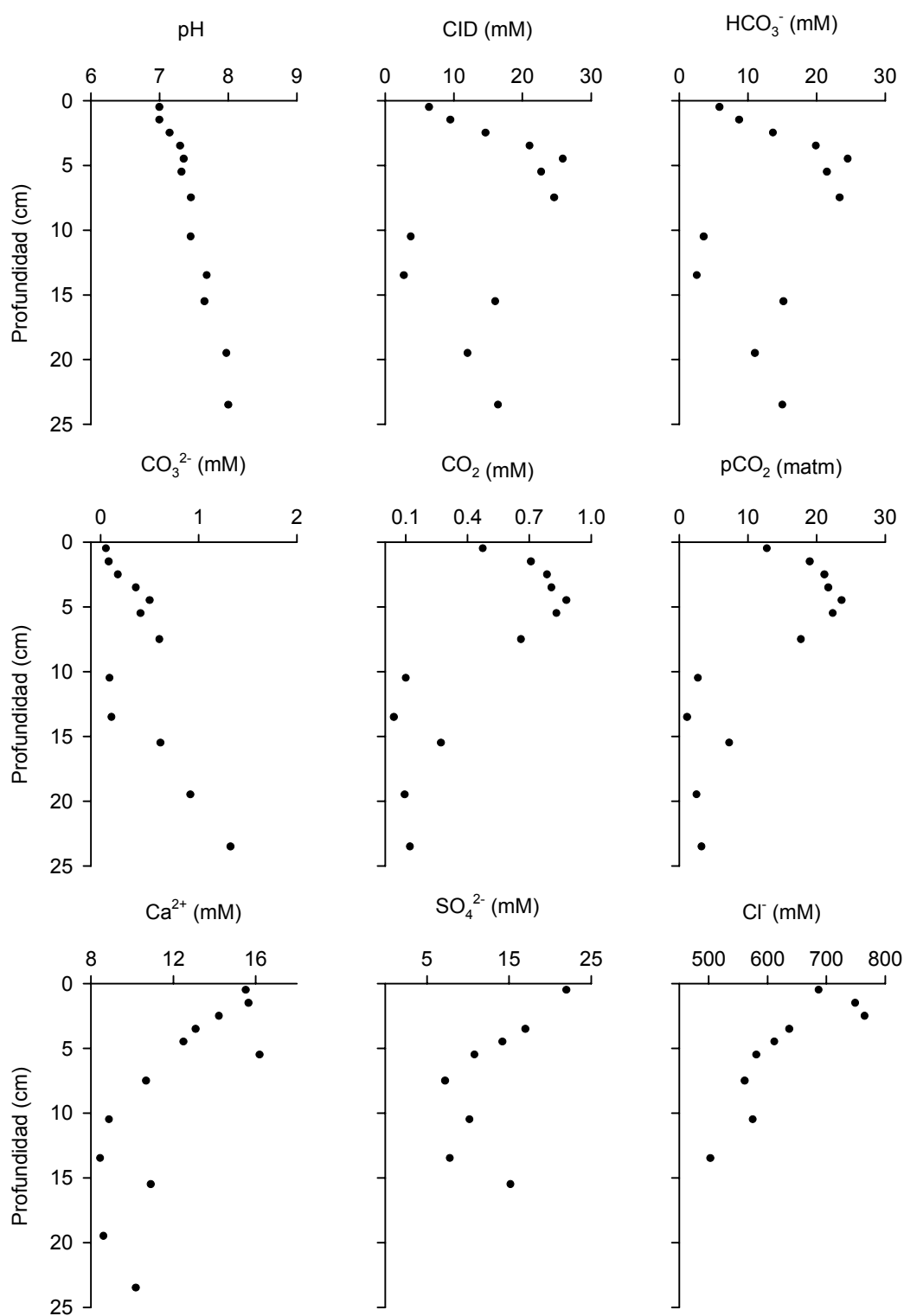


Figura I.33. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PAE4 en el muestreo realizado el 21/01/98.

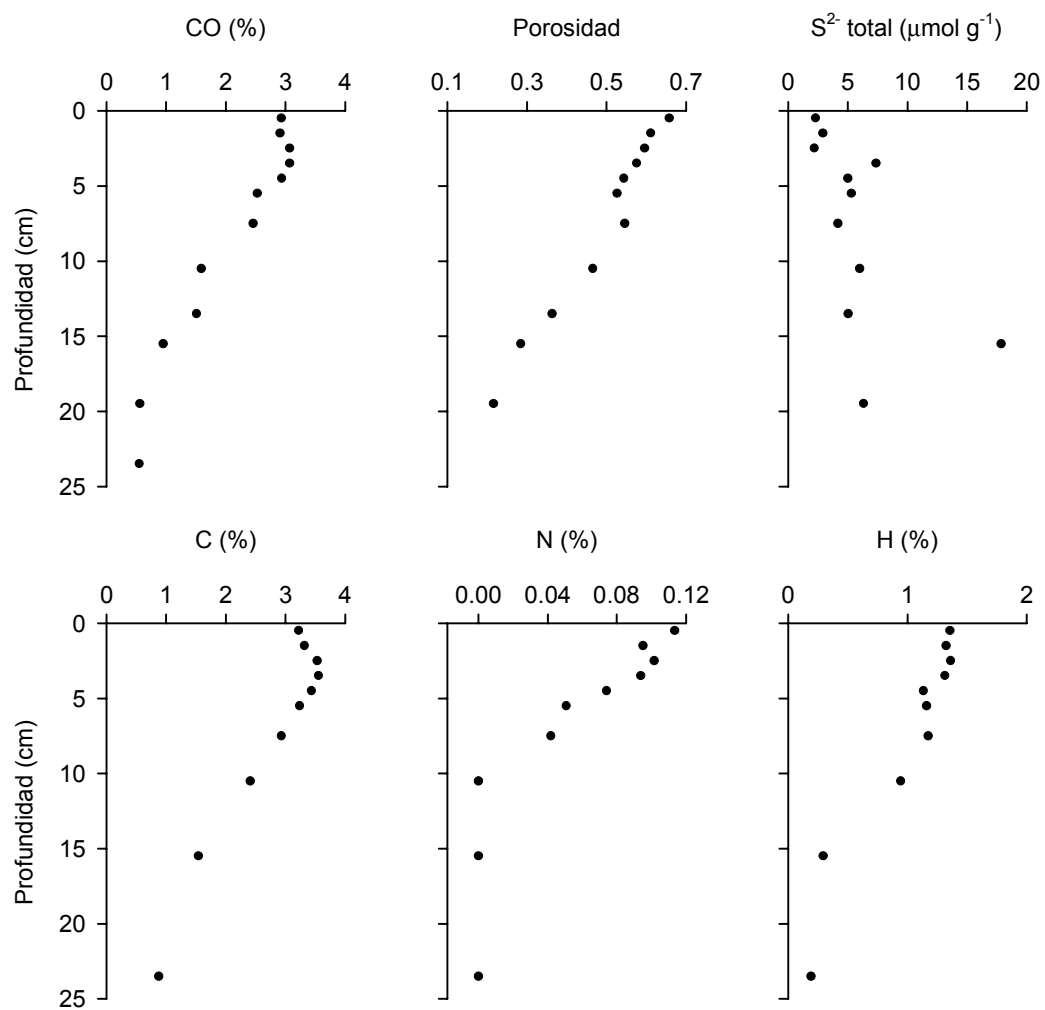


Figura I.34. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación PAE4 en el muestreo realizado el 21/01/98.

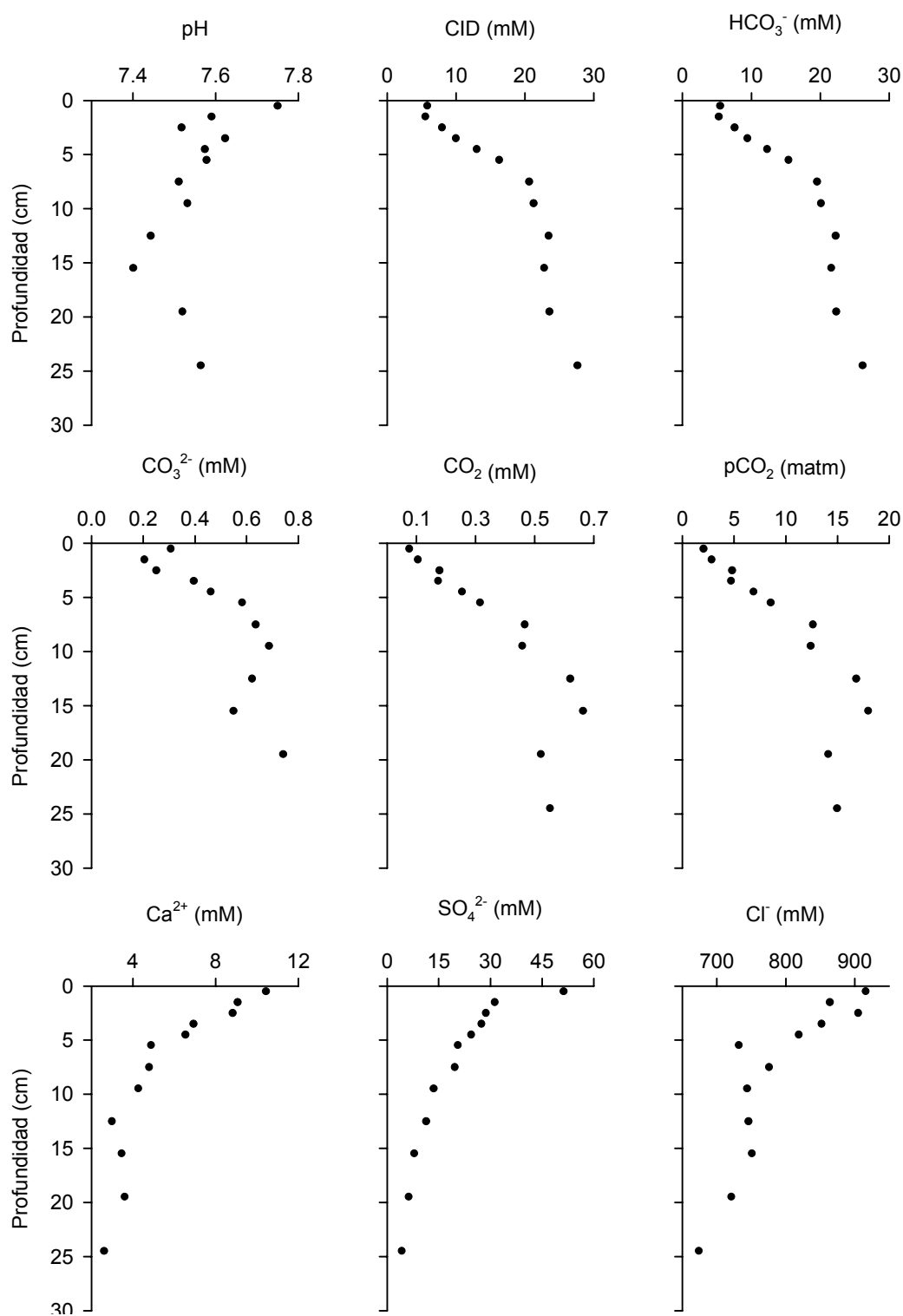


Figura I.35. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación PAE4 en el muestreo realizado el 22/07/98.

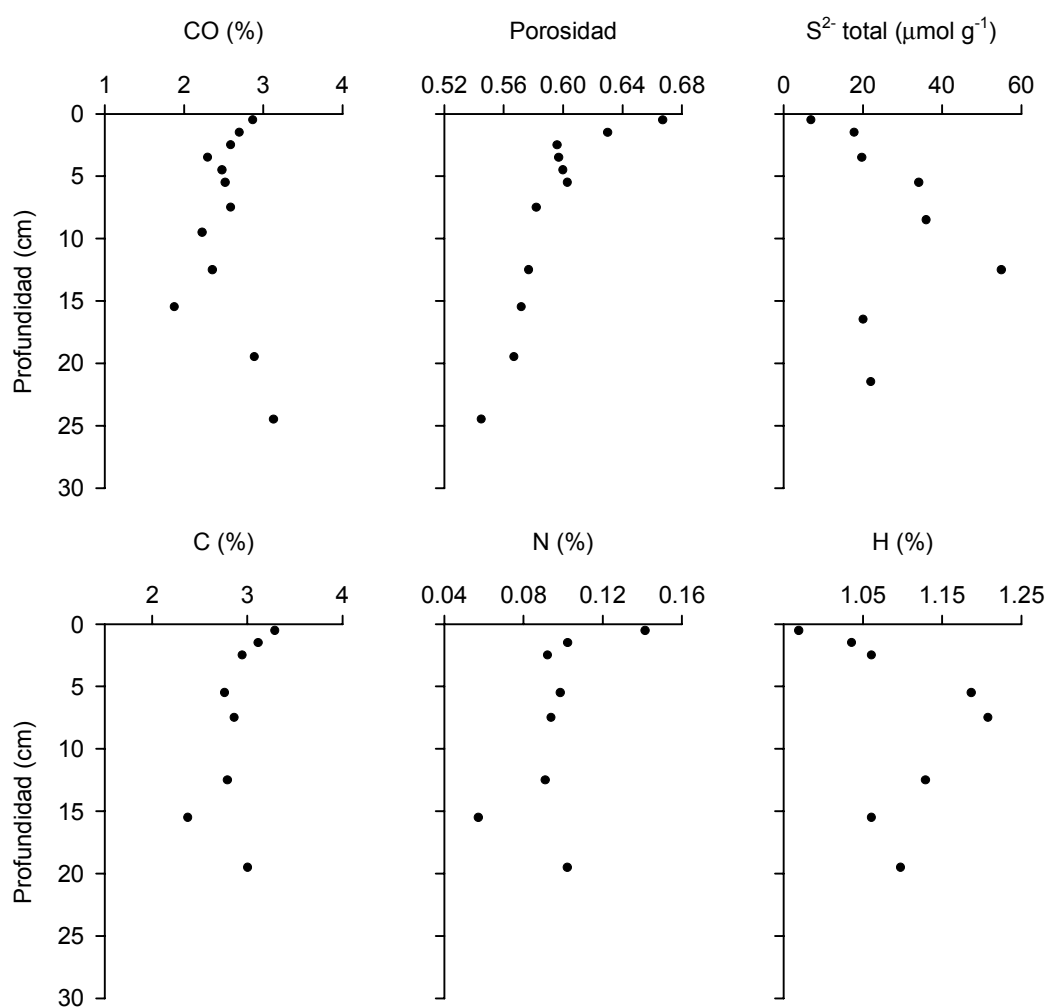


Figura I.36. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%), S²⁻ total, C (%), N (%) e H (%) en el sedimento de la estación PAE4 en el muestreo realizado el 22/07/98.

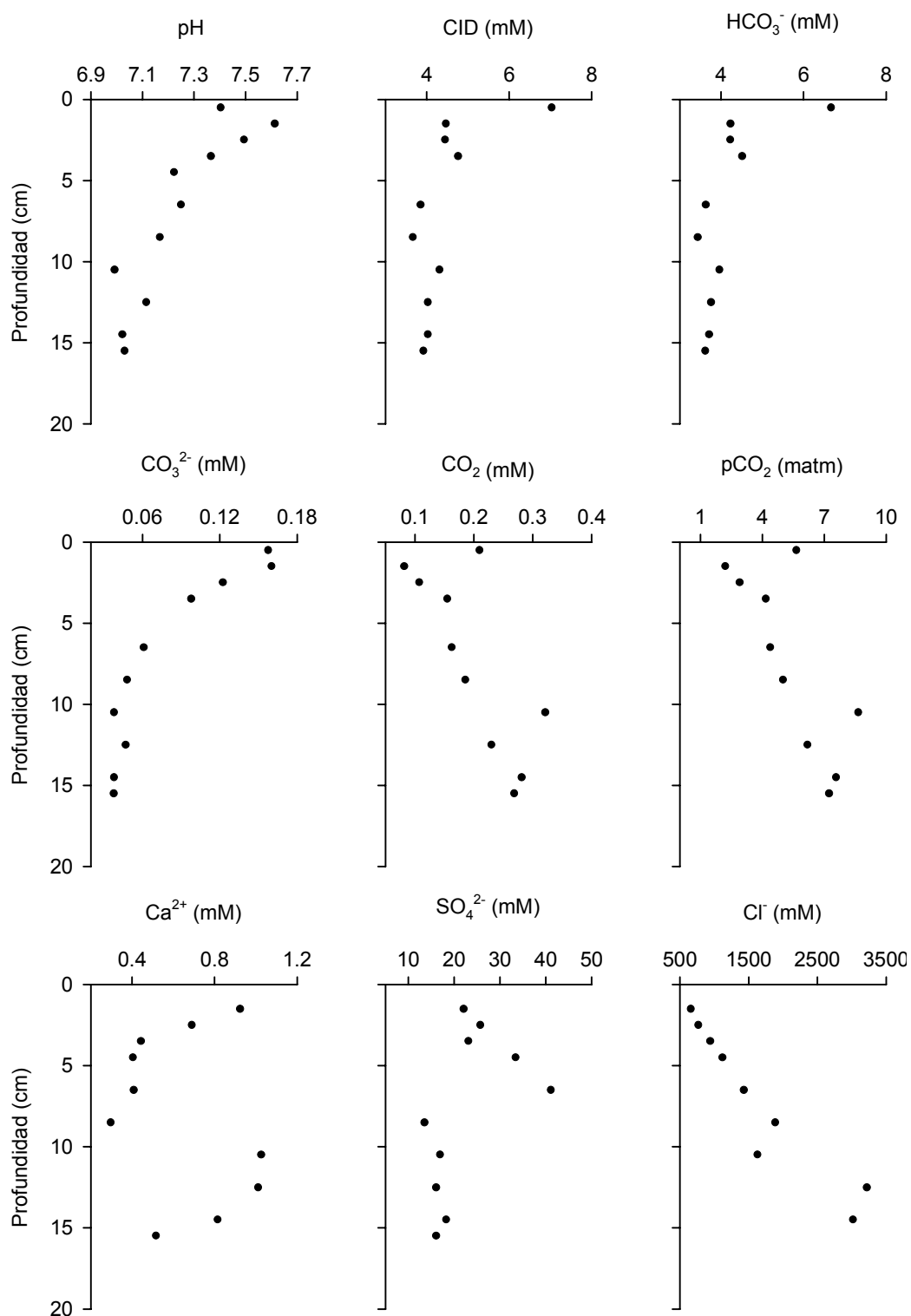


Figura I.37. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación SA2 en el muestreo realizado el 9/06/98.

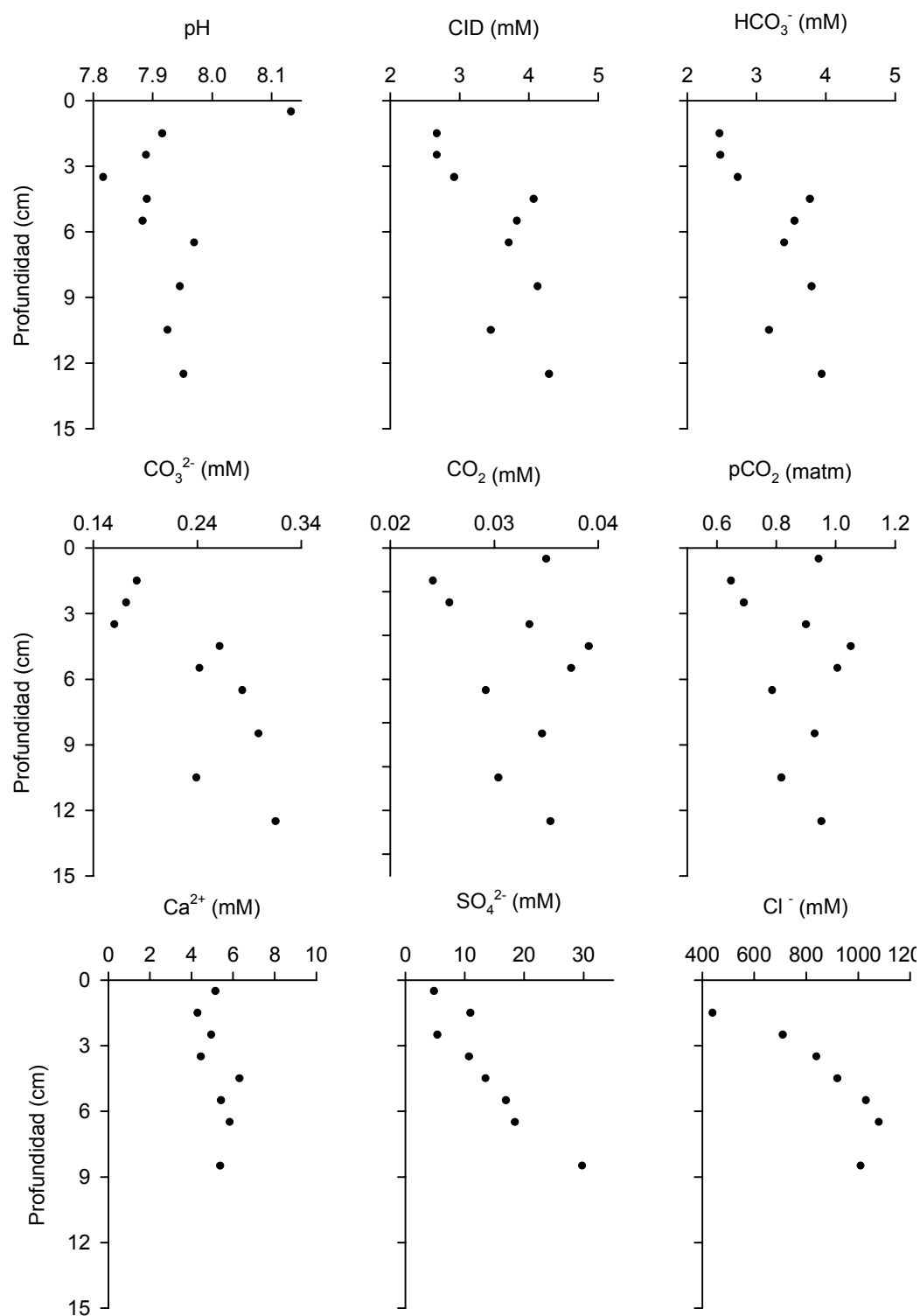


Figura I.38. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación SA3 en el muestreo realizado el 9/06/98.

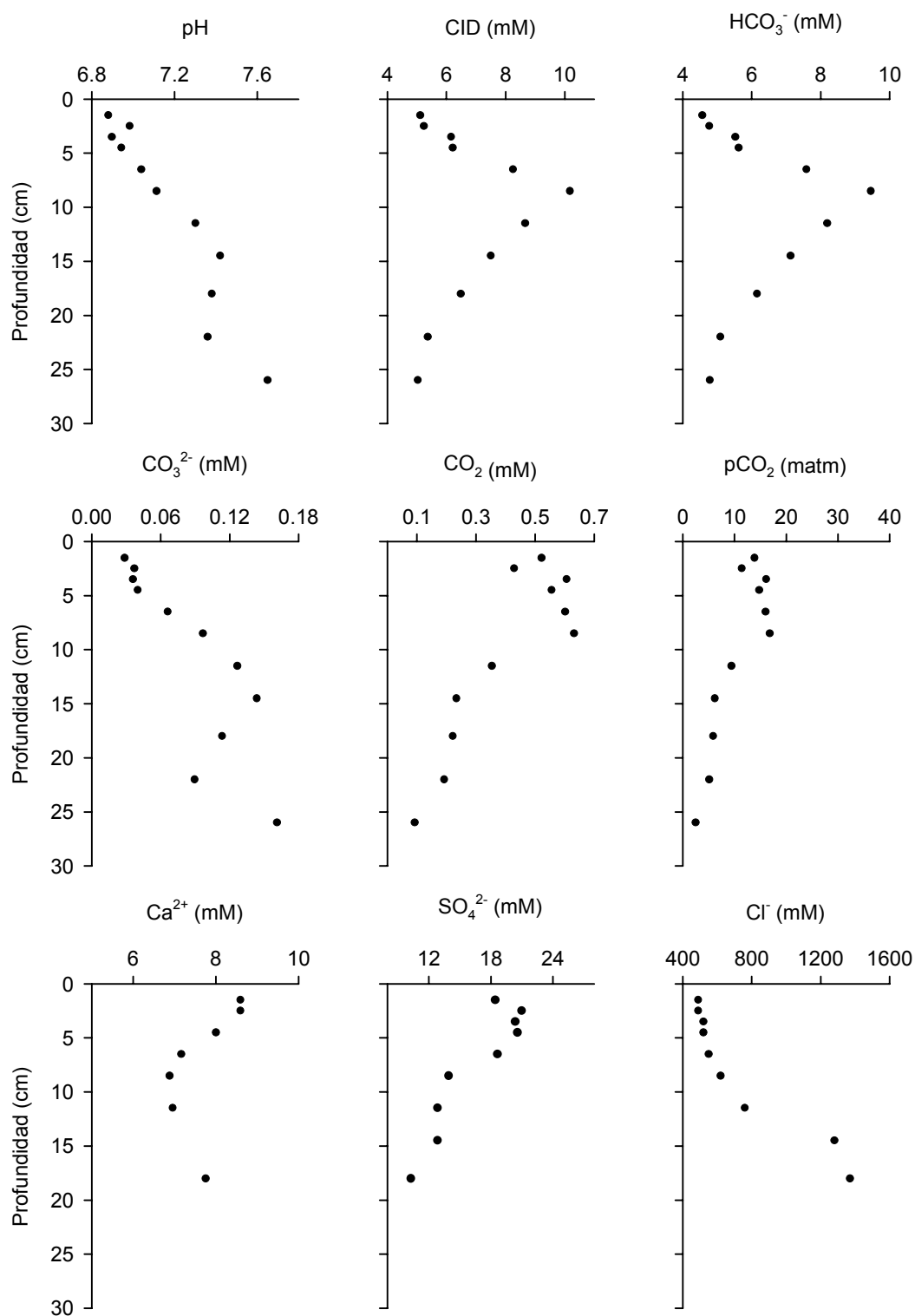


Figura I.39. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación SA4 en el muestreo realizado el 10/06/98.

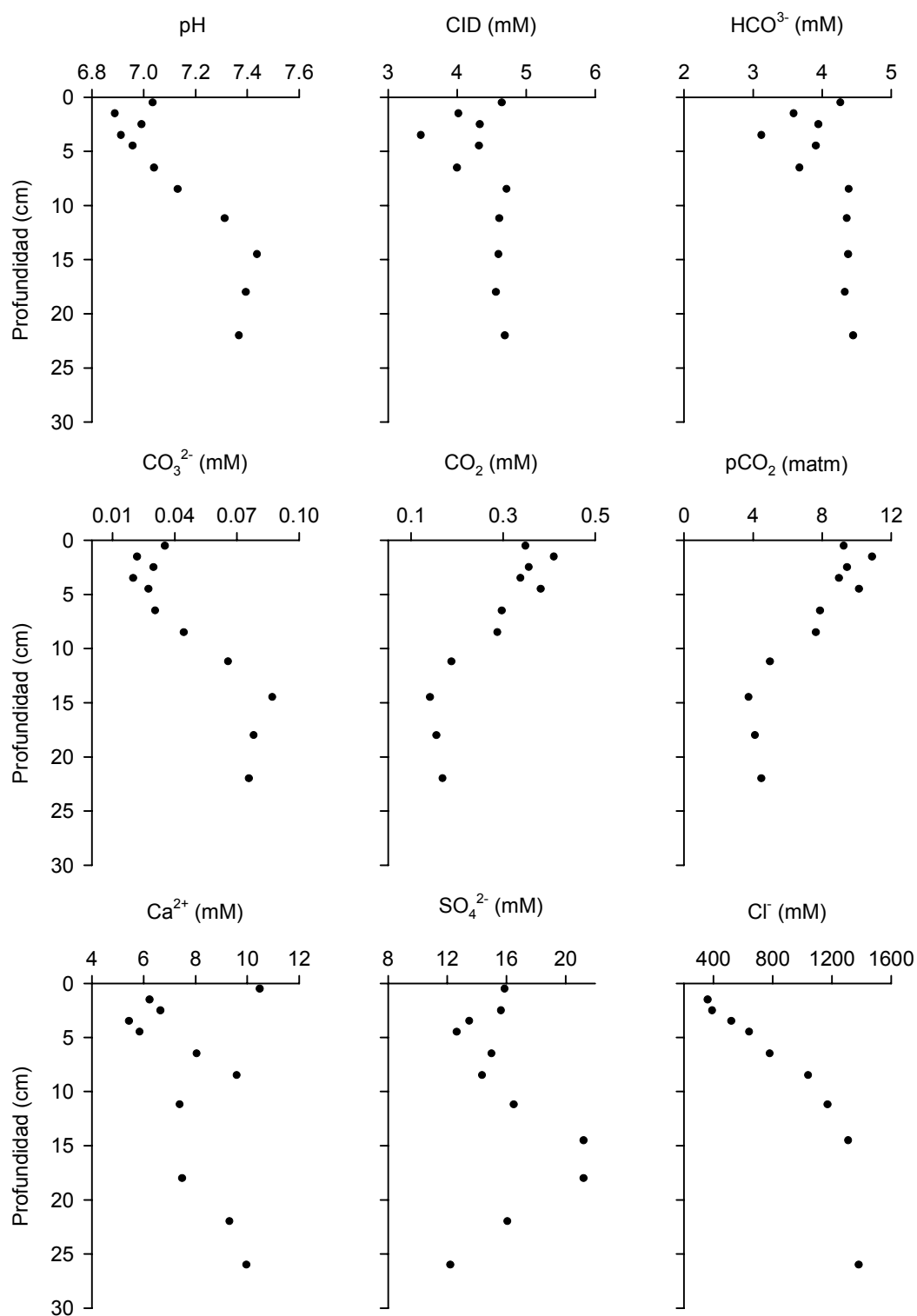


Figura I.40. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación SA5 en el muestreo realizado el 10/06/98.

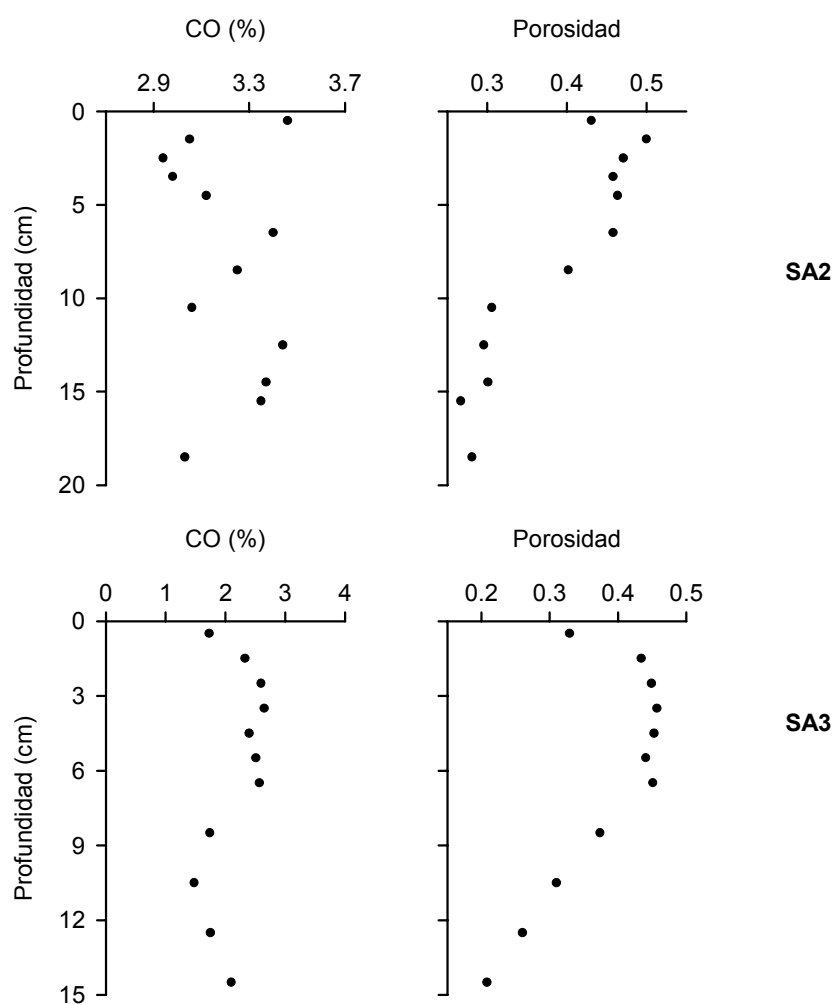


Figura I.41. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%) en el sedimento de las estaciones SA2 y SA3 en los muestreos realizados el 9/06/98.

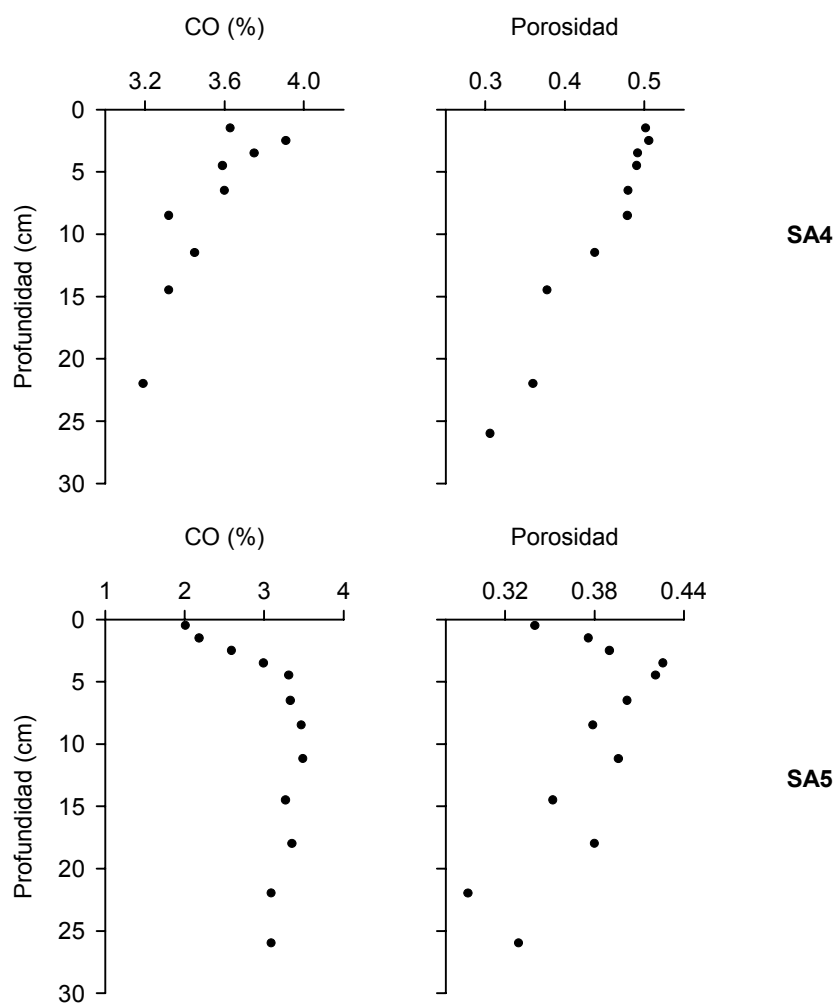


Figura I.42. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%) en el sedimento de las estaciones SA4 y SA5 en los muestreos realizados el 10/06/98.

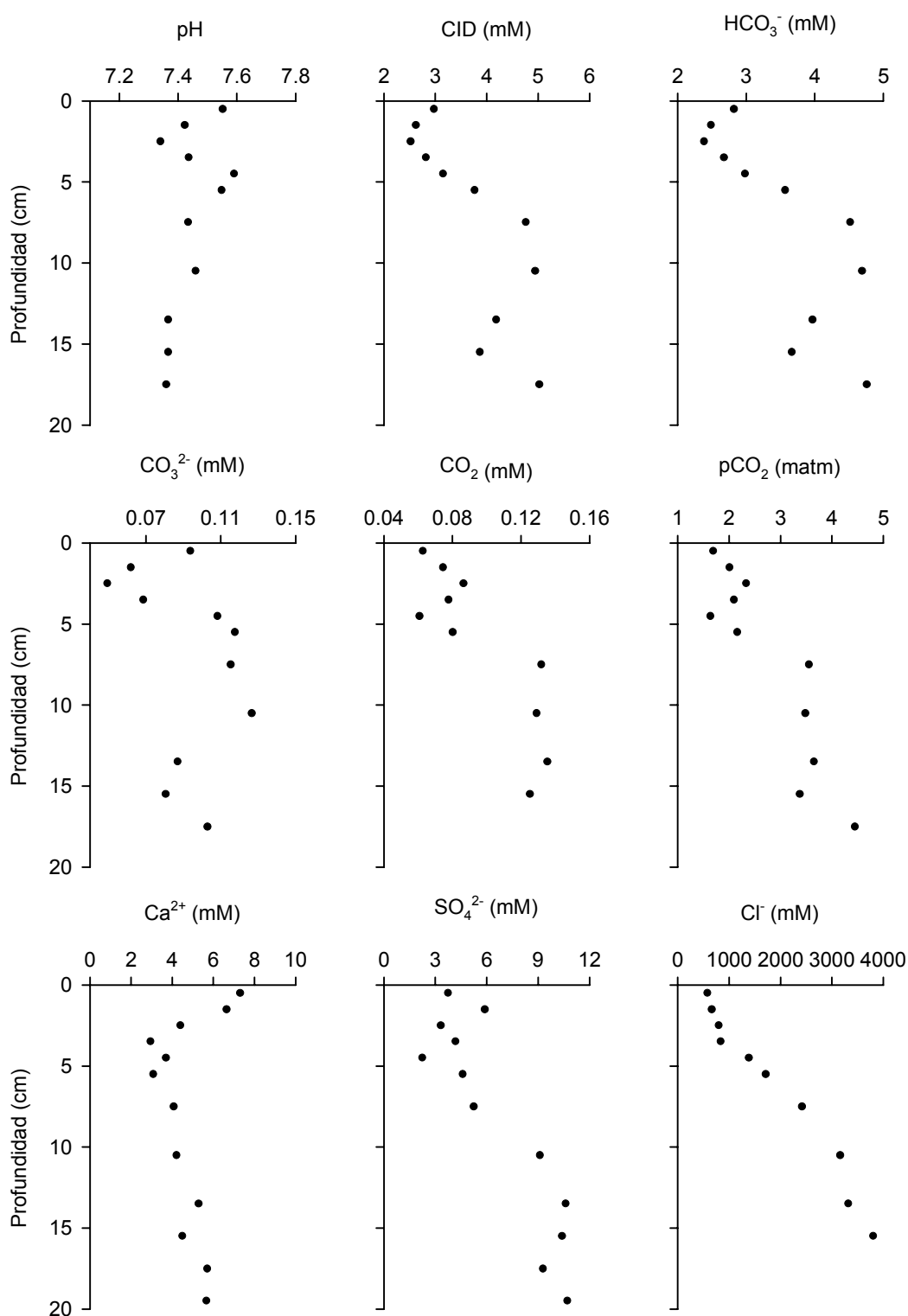


Figura I.43. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial de la estación SU2 en el muestreo realizado el 6/06/98.

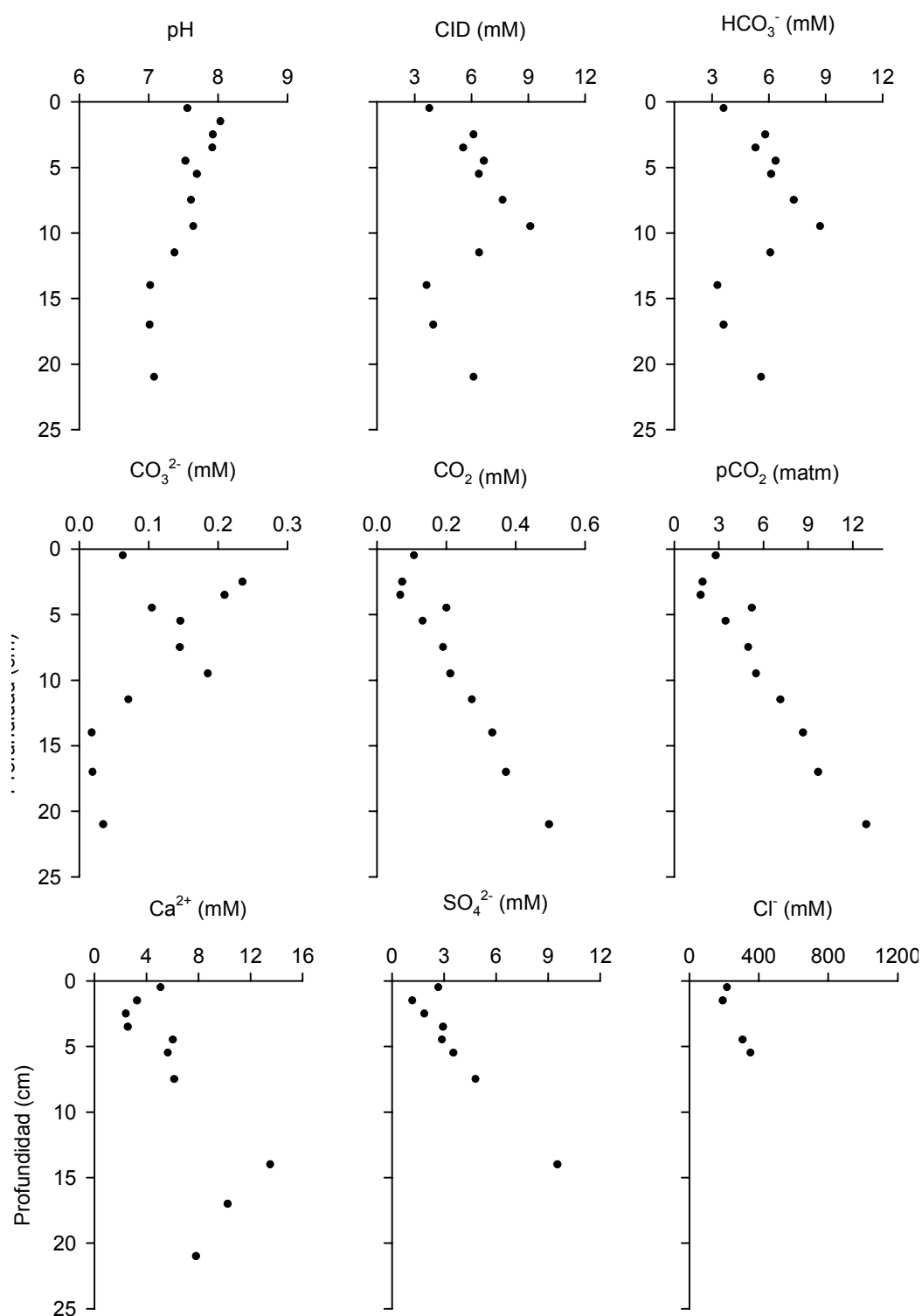


Figura I.44. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 , pCO_2 , SO_4^{2-} y Cl^- en el agua intersticial de la estación SU3 en el muestreo realizado el 7/06/98.

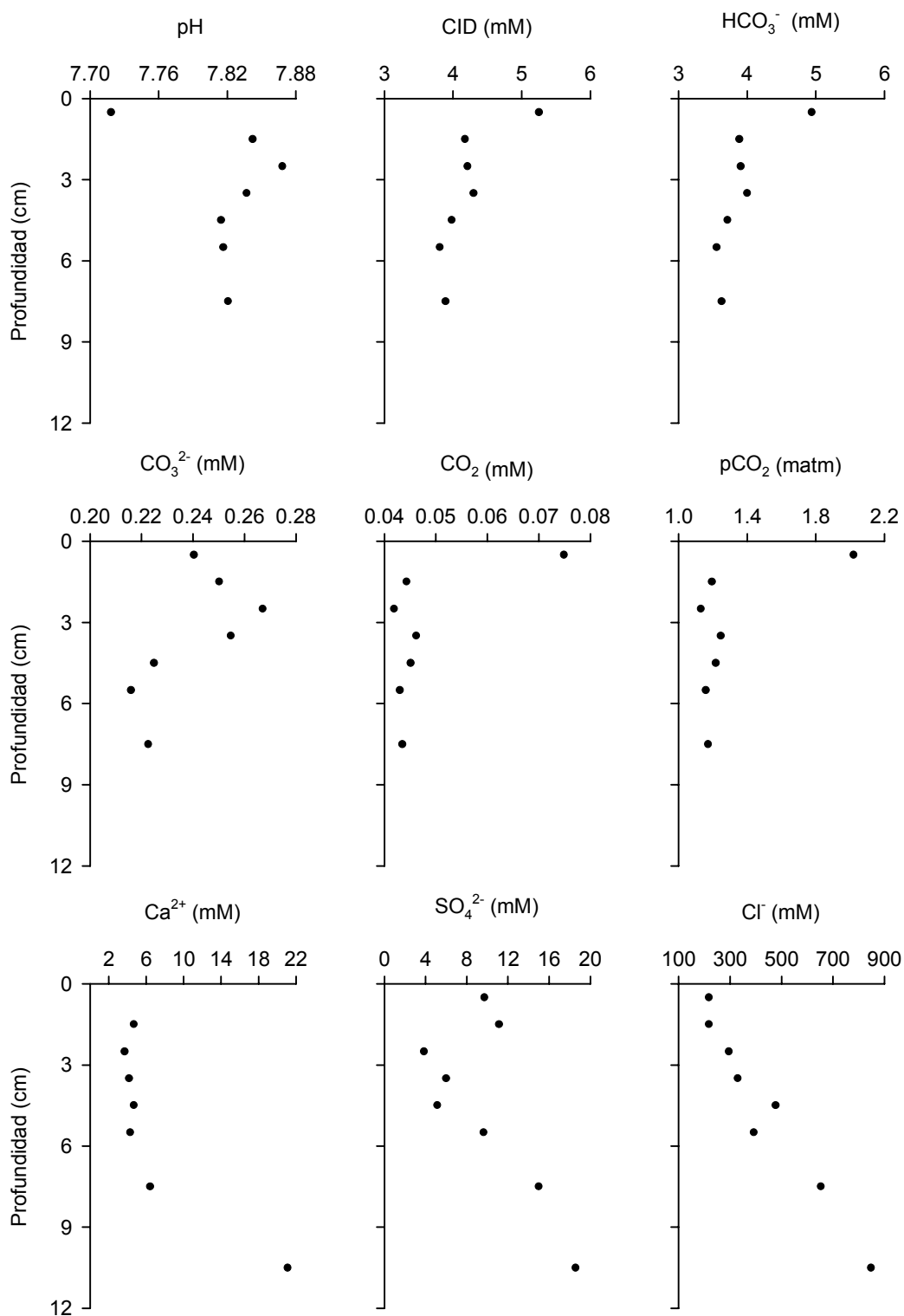


Figura I.45. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ en el agua intersticial de la estación UR2 en el muestreo realizado el 14/06/98.

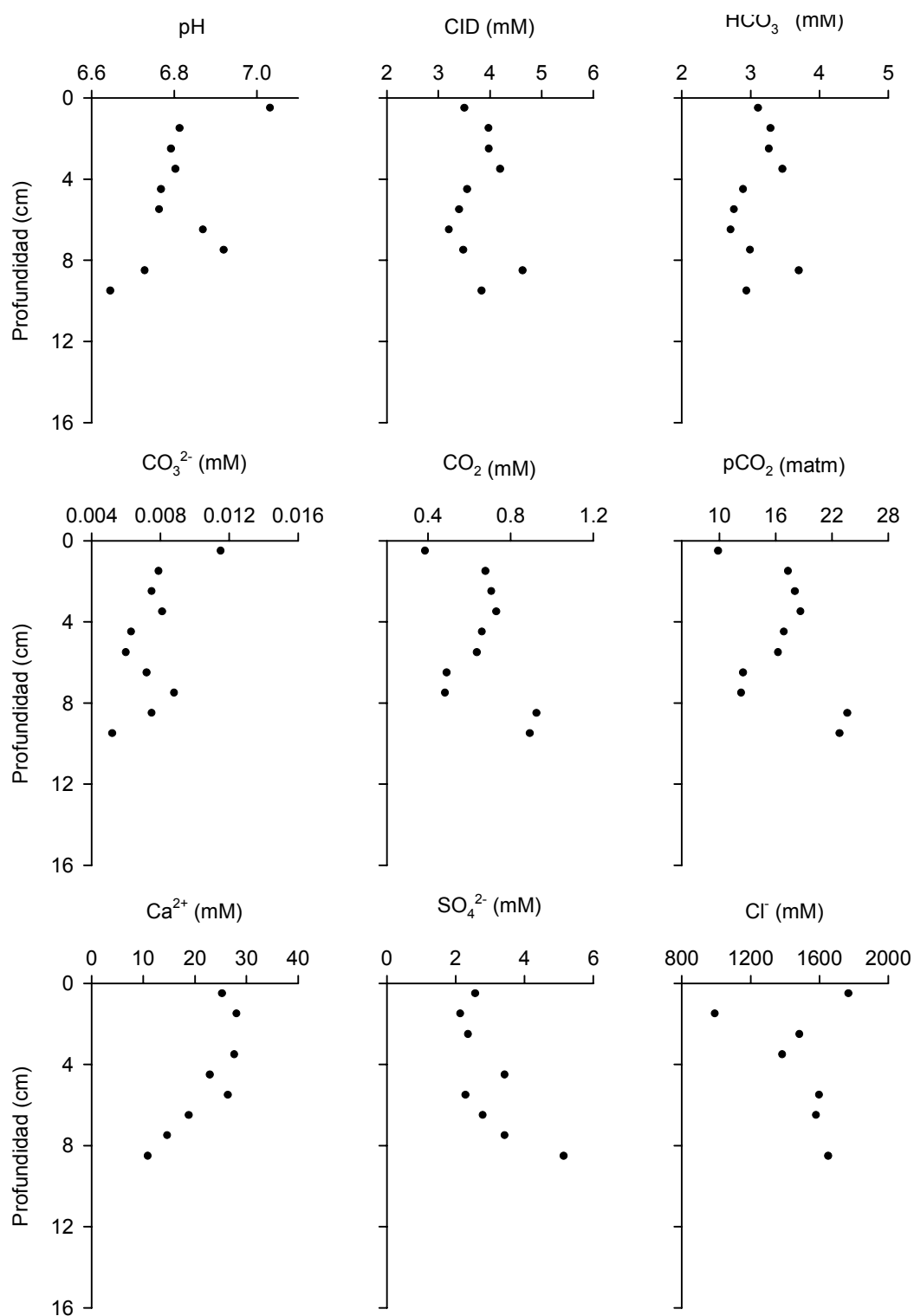


Figura I.46. Variaciones verticales del pH y de las concentraciones de CID, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, pCO₂, Ca²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ en el agua intersticial de la estación UR4 en el muestreo realizado el 14/06/98.

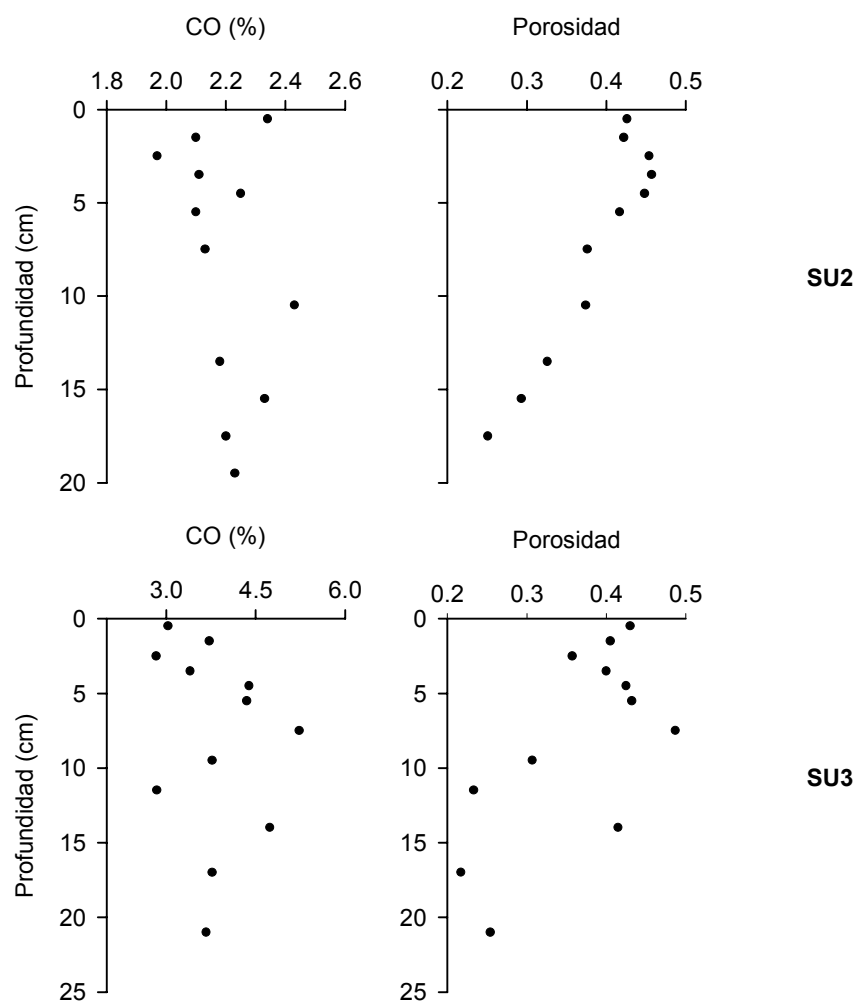


Figura I.47. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%) en el sedimento de las estaciones SU2 y SU3 en los muestreos realizados el 6 y 7 de Junio de 1998.

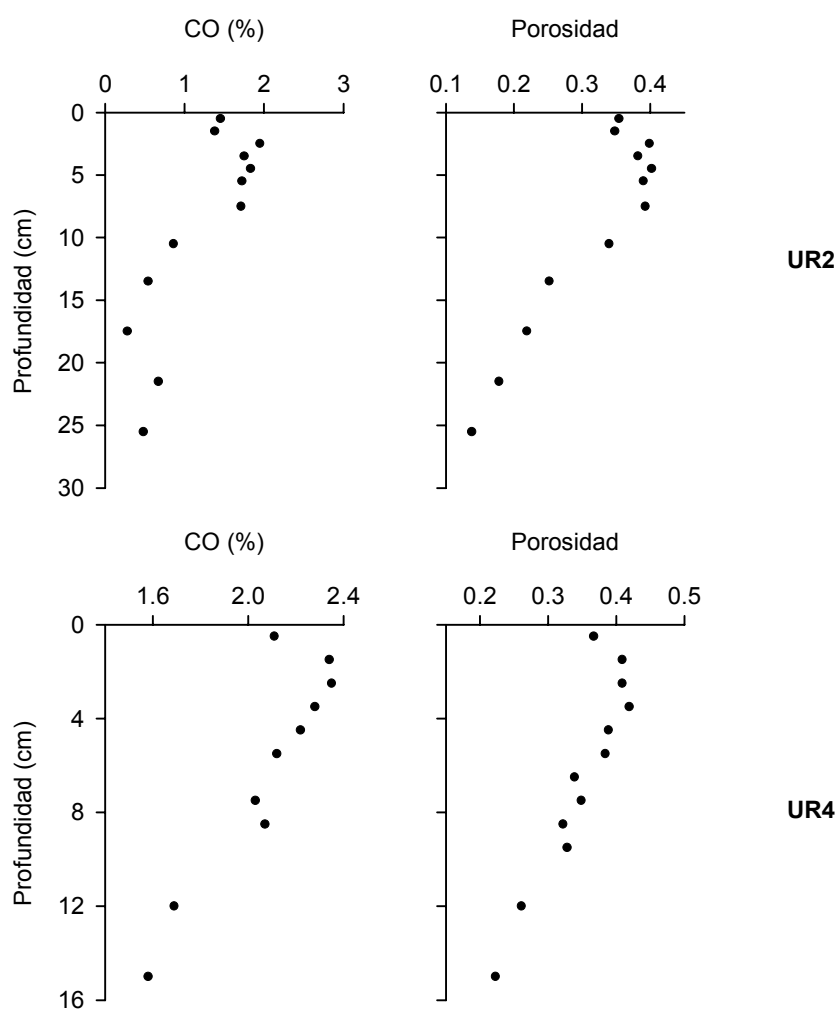


Figura I.48. Variaciones verticales de la porosidad y del contenido en CO (%) en el sedimento de las estaciones UR2 y UR4 en los muestreos realizados el 14/06/98.

10. ANEXO II

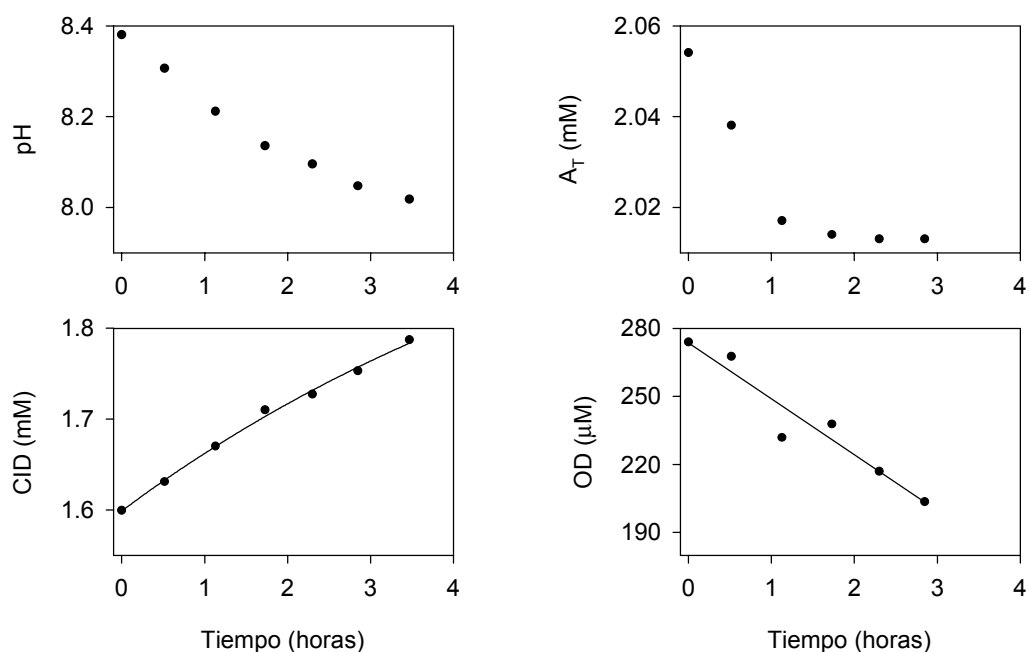


Figura II.1. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de la cámara bentónica, durante el periodo del fondeo en la estación HU1 (14/09/98).

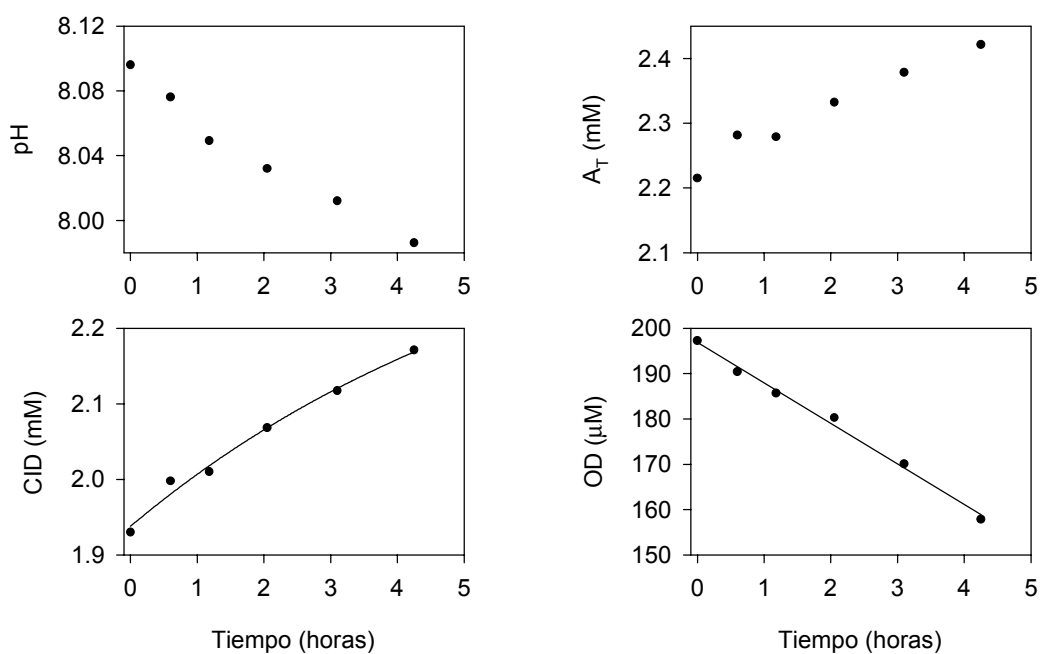


Figura II.2. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de la cámara bentónica, durante el periodo del fondeo en la estación HU2 (15/09/98).

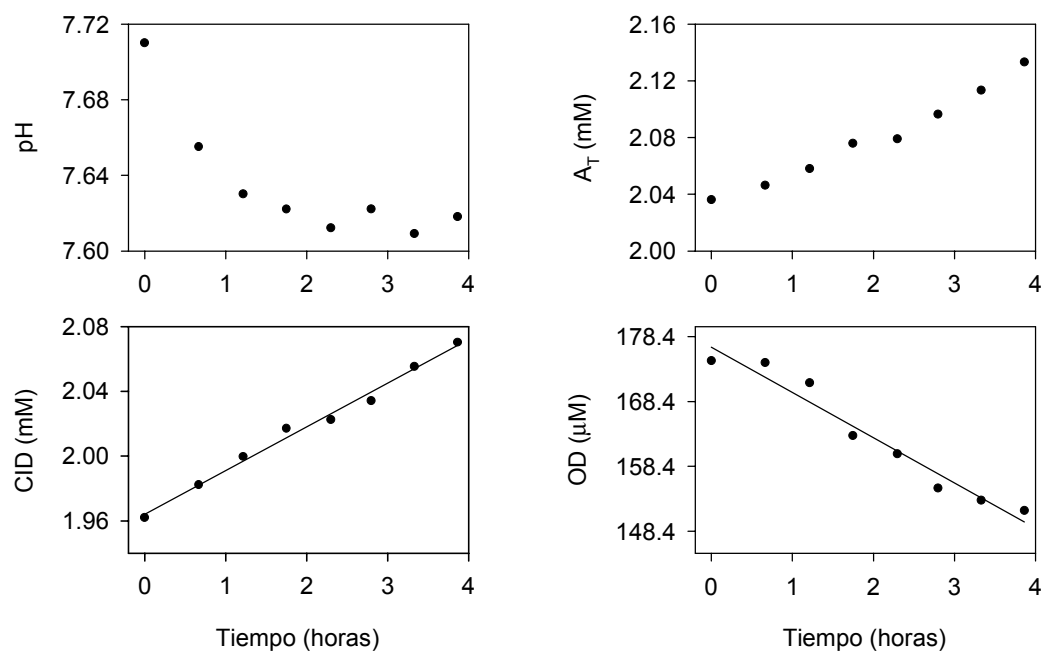
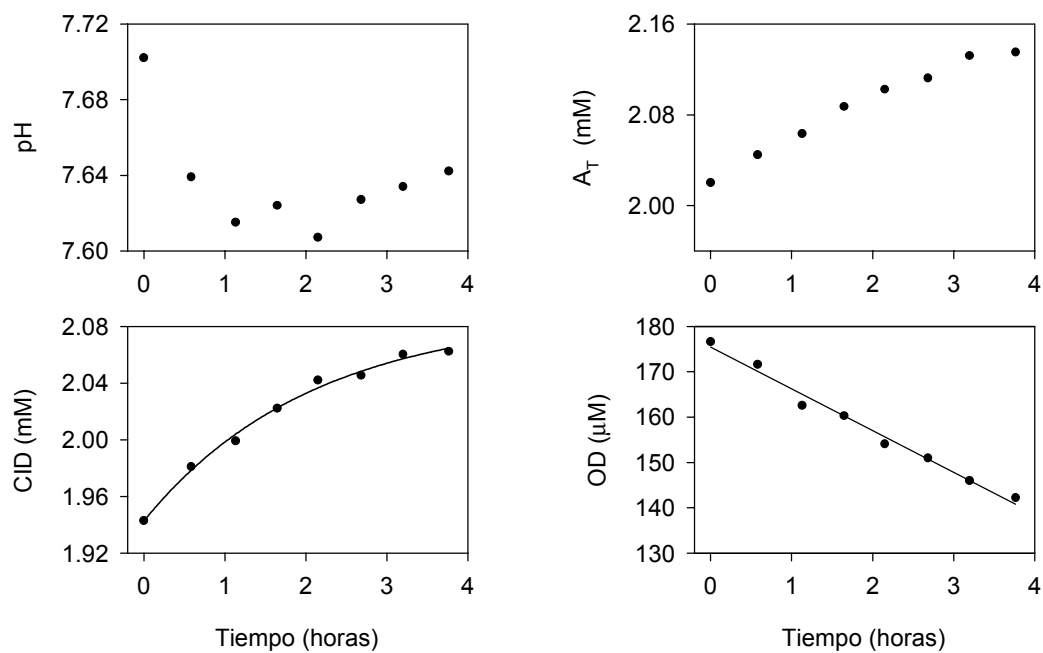
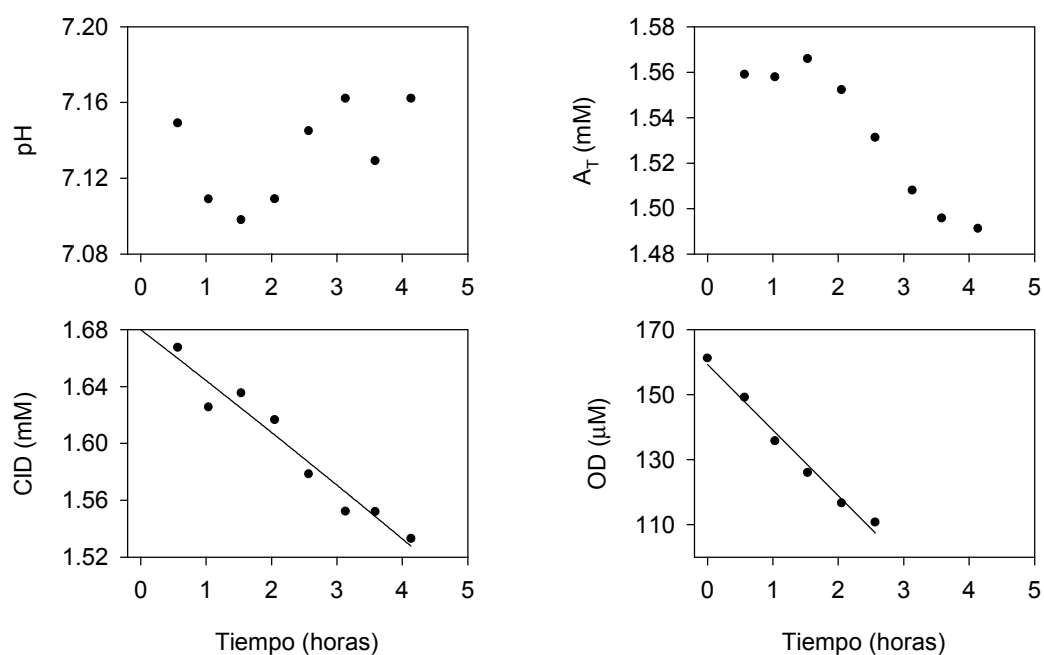
a)**b)**

Figura II.3. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación HU2 (11/06/96).

a)



b)

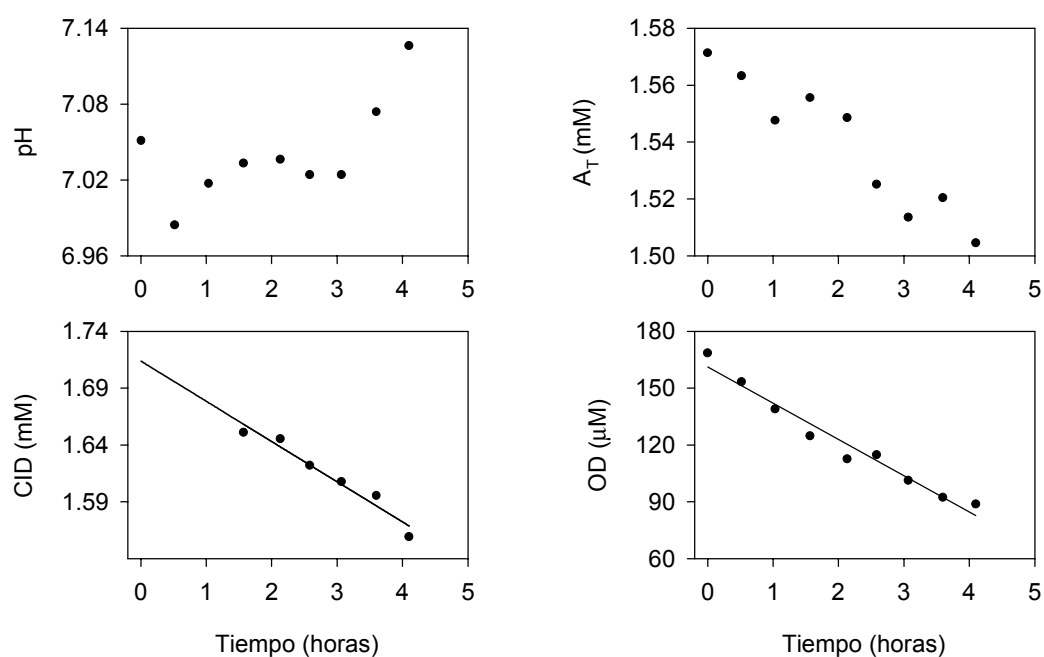


Figura II.4. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación HU3 (10/06/96).

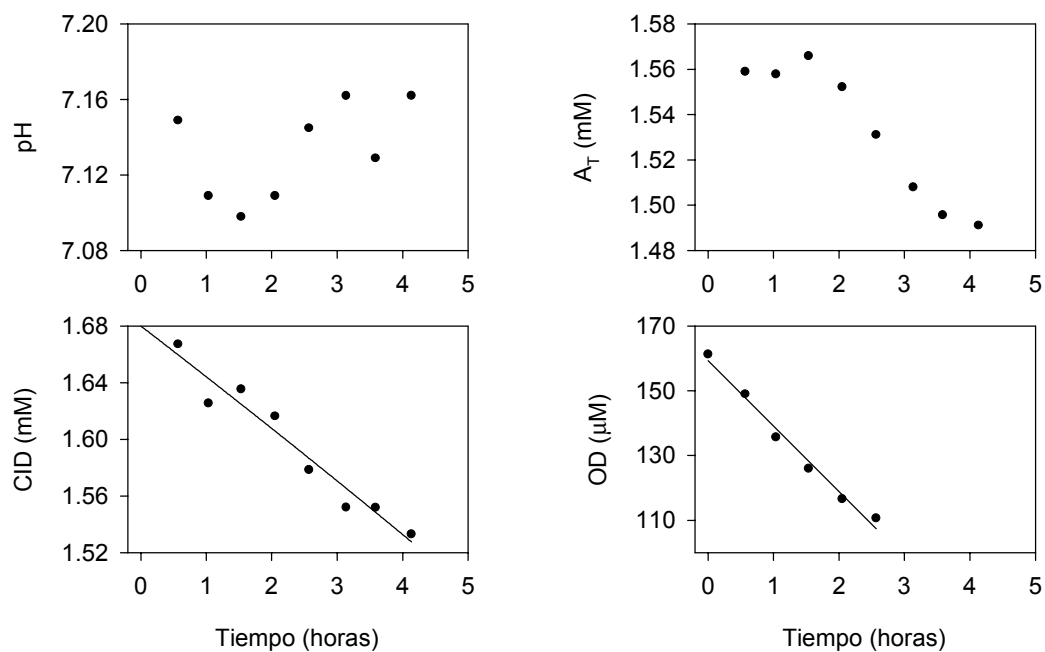
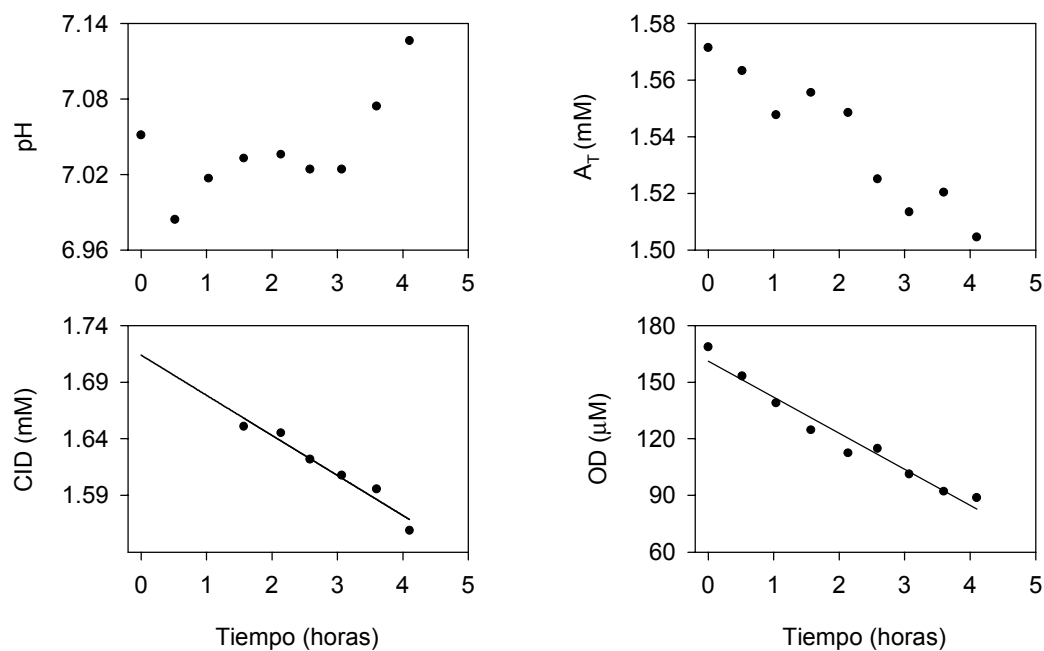
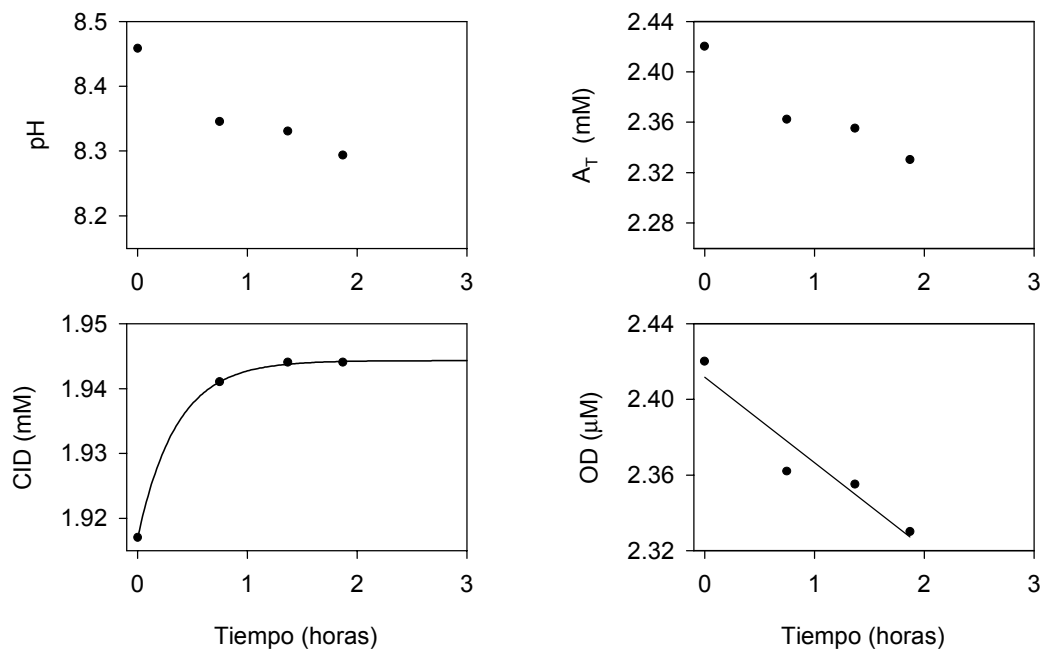
a)**b)**

Figura II.5. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación HU3 (15/09/98).

a)



b)

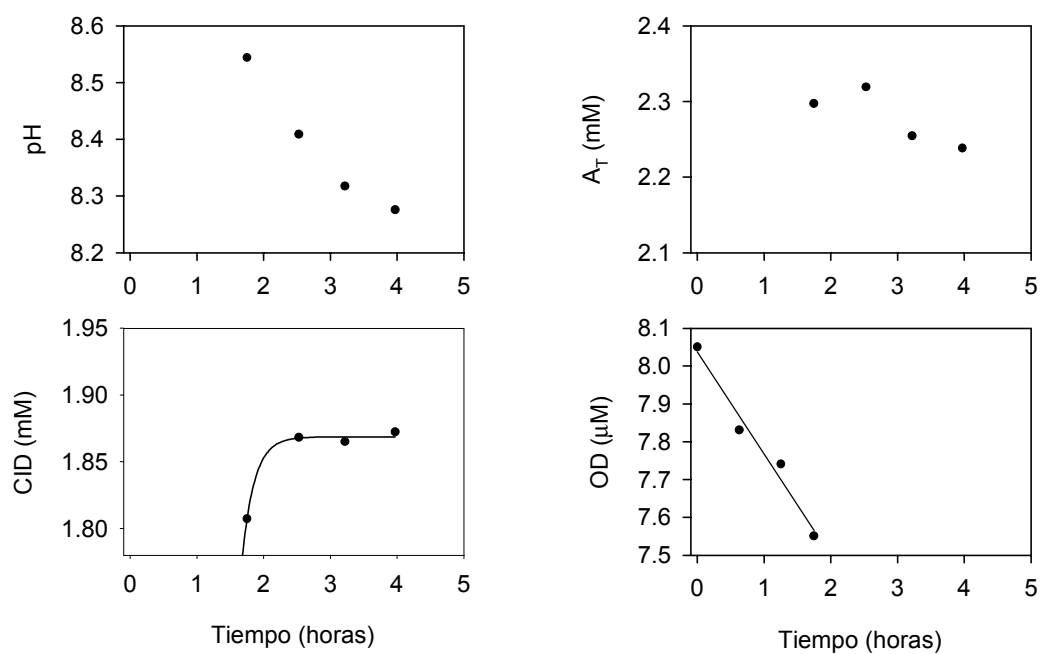
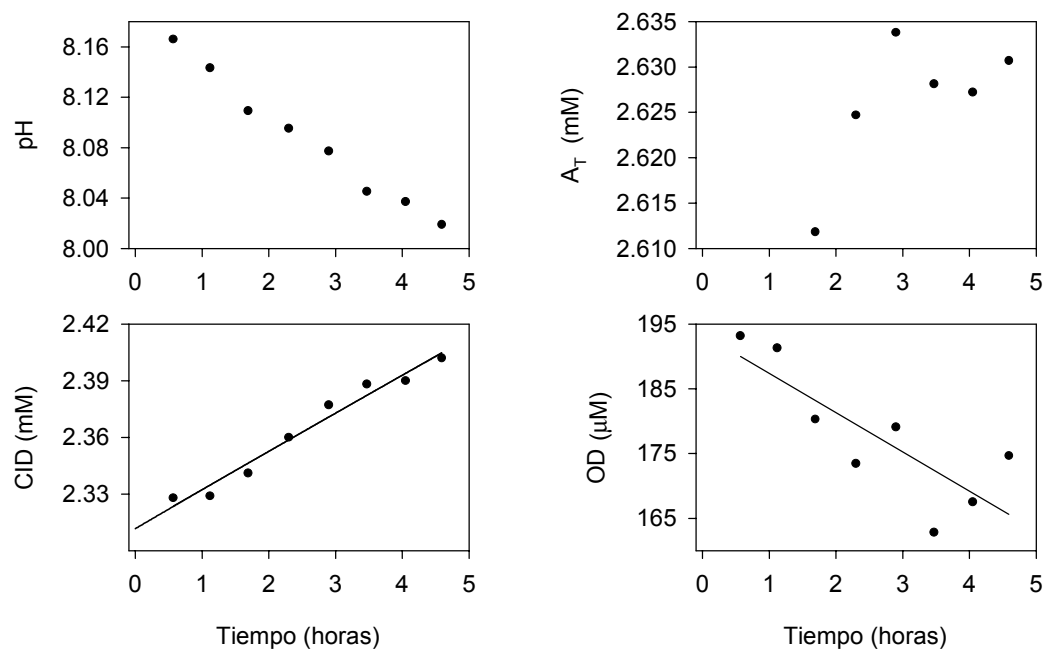


Figura II.6. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación HU4 (16/09/98).

a)



b)

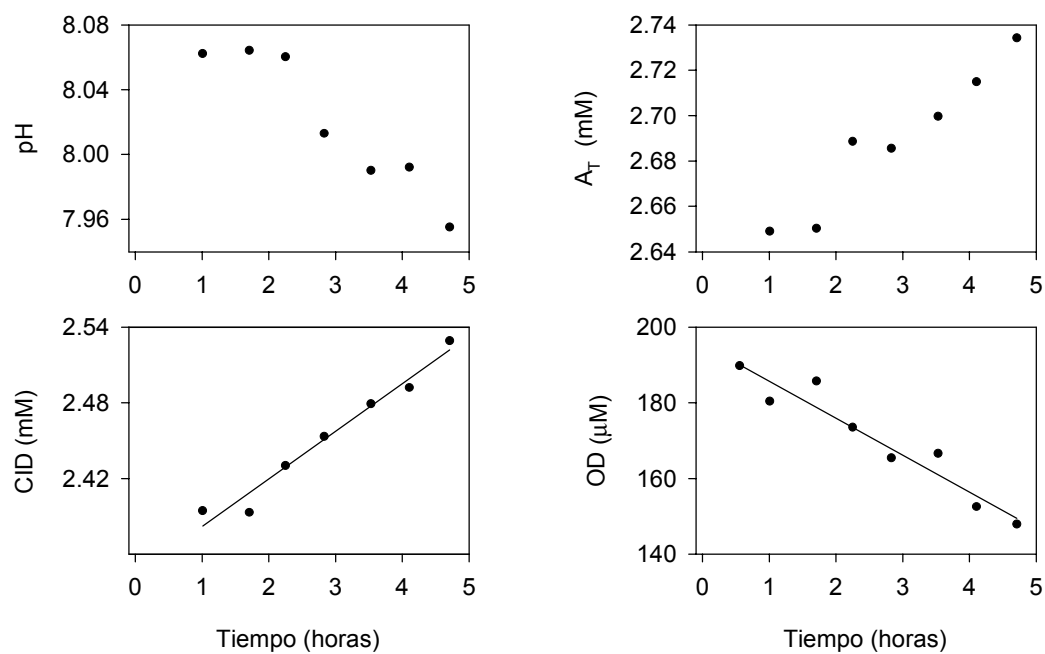
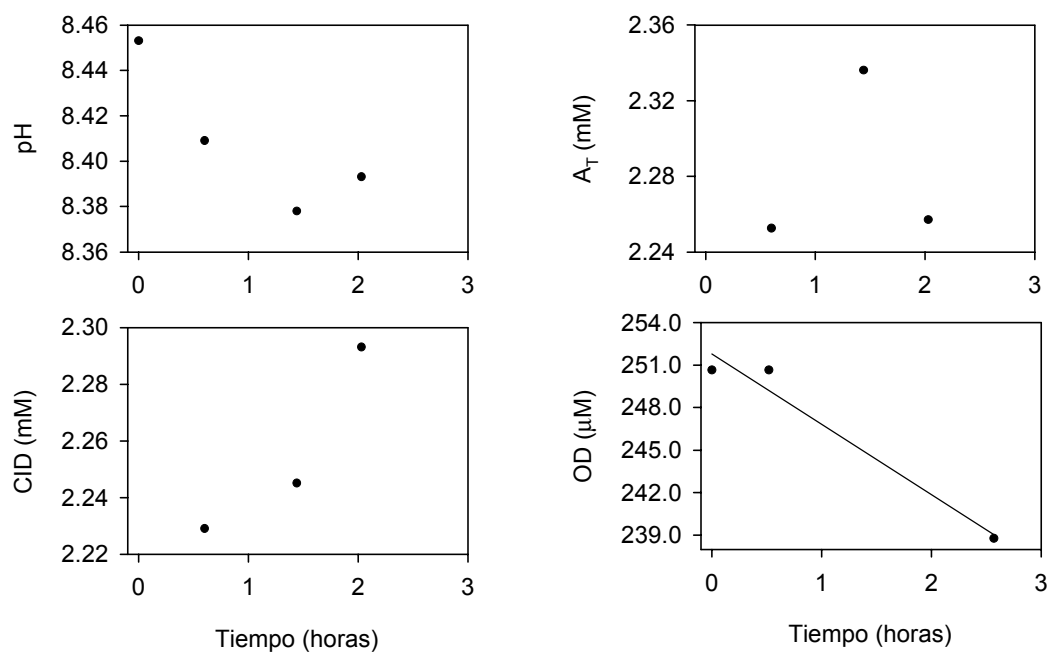


Figura II.7. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PR (4/12/97).

a)



b)

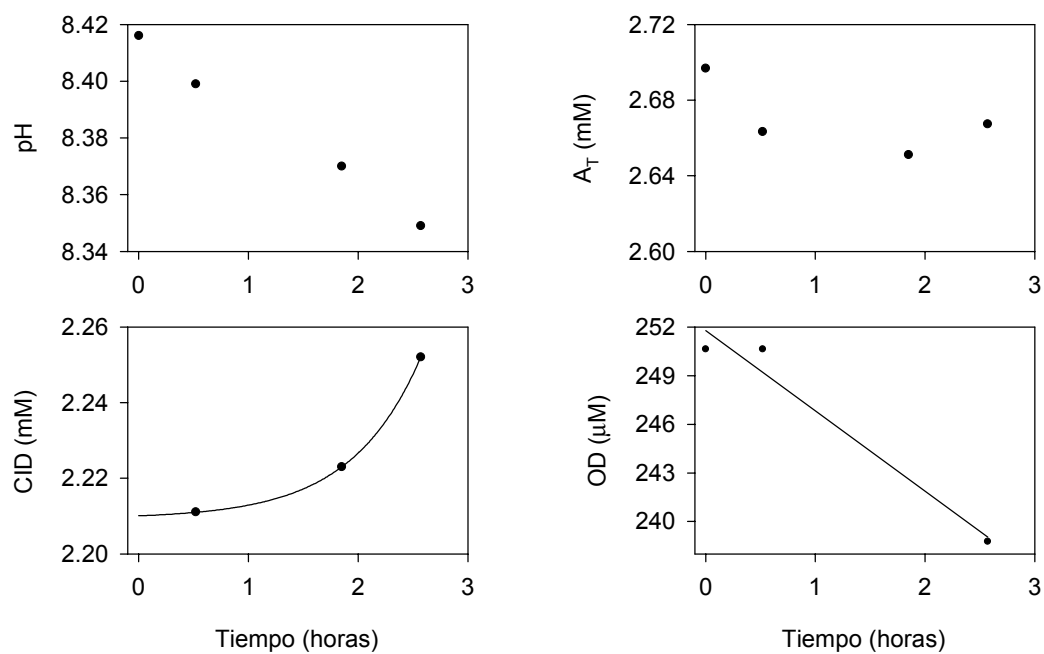


Figura II.8. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación PR (25/02/98).

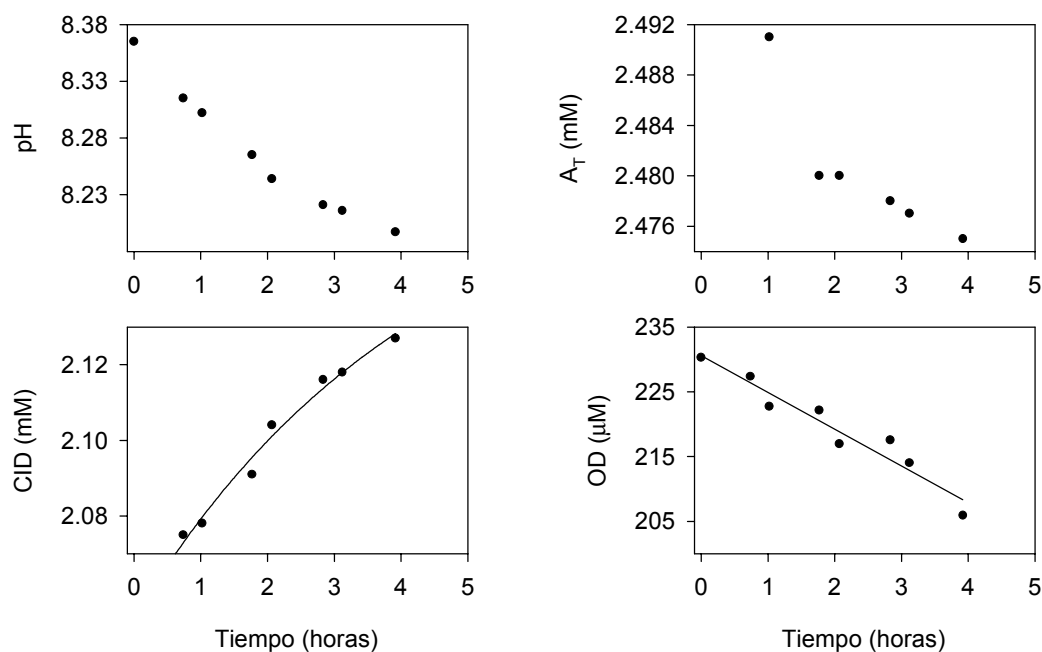
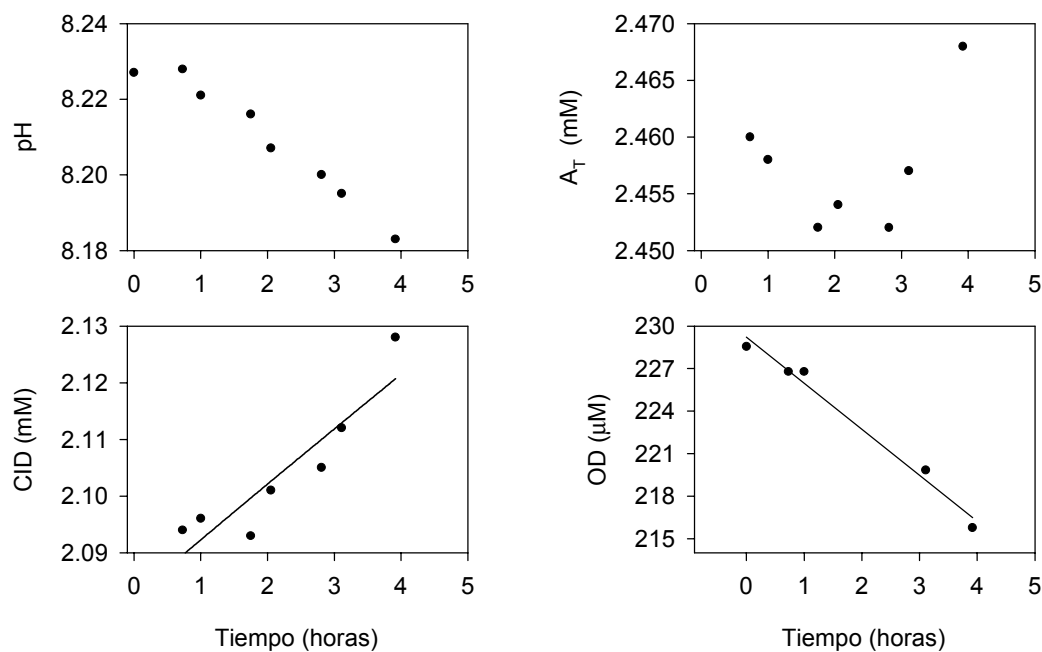
a)**b)**

Figura II.9. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PR (12/11/98).

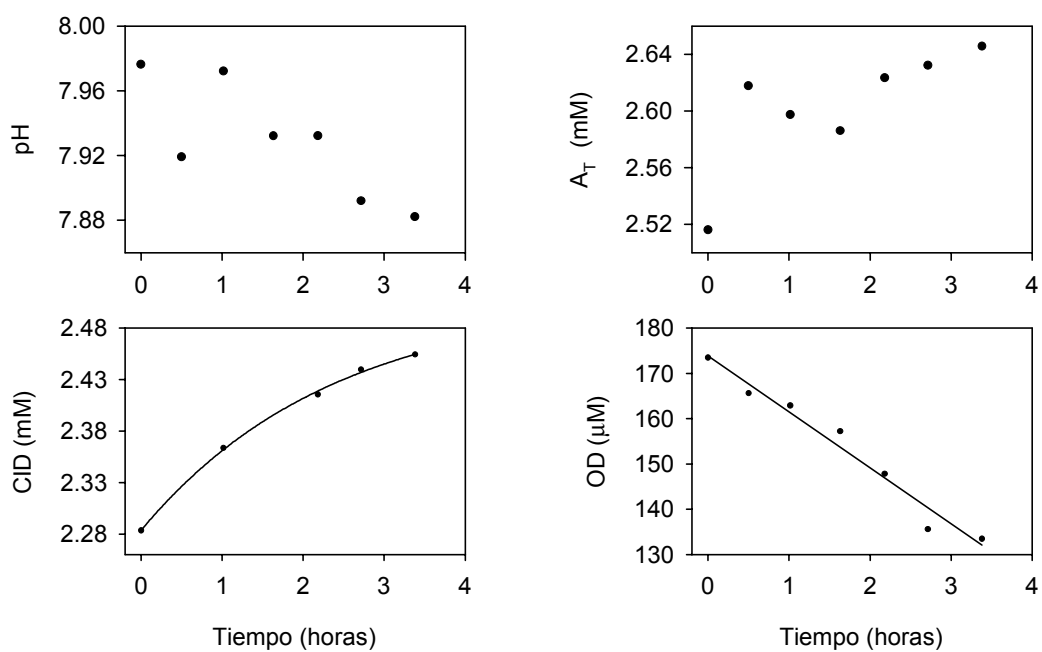
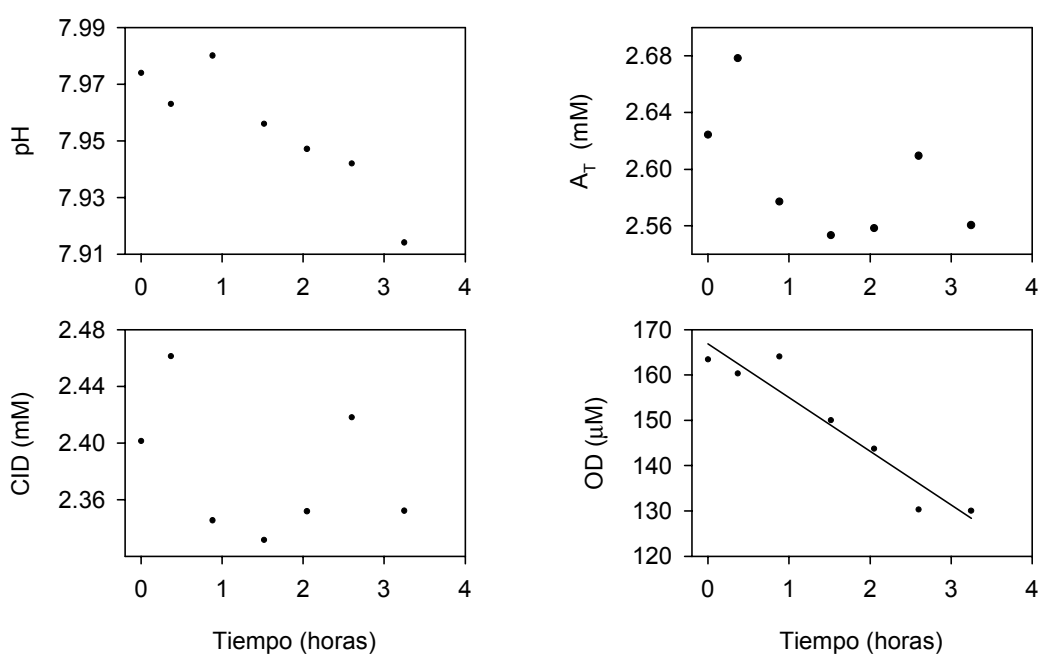
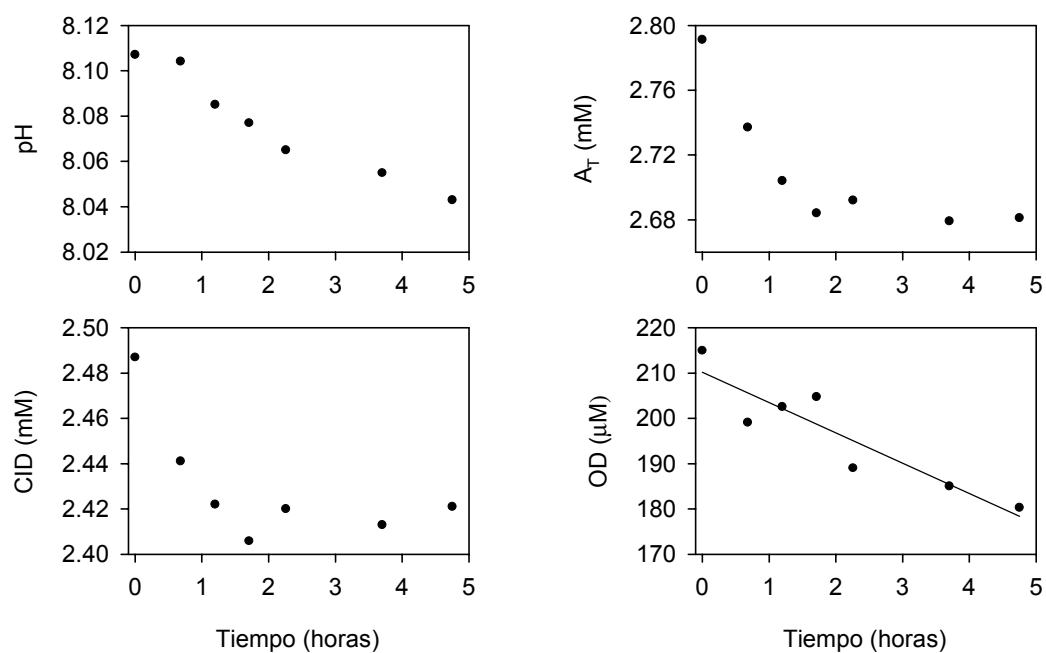
a)**b)**

Figura II.10. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación GA (24/07/96).

a)



b)

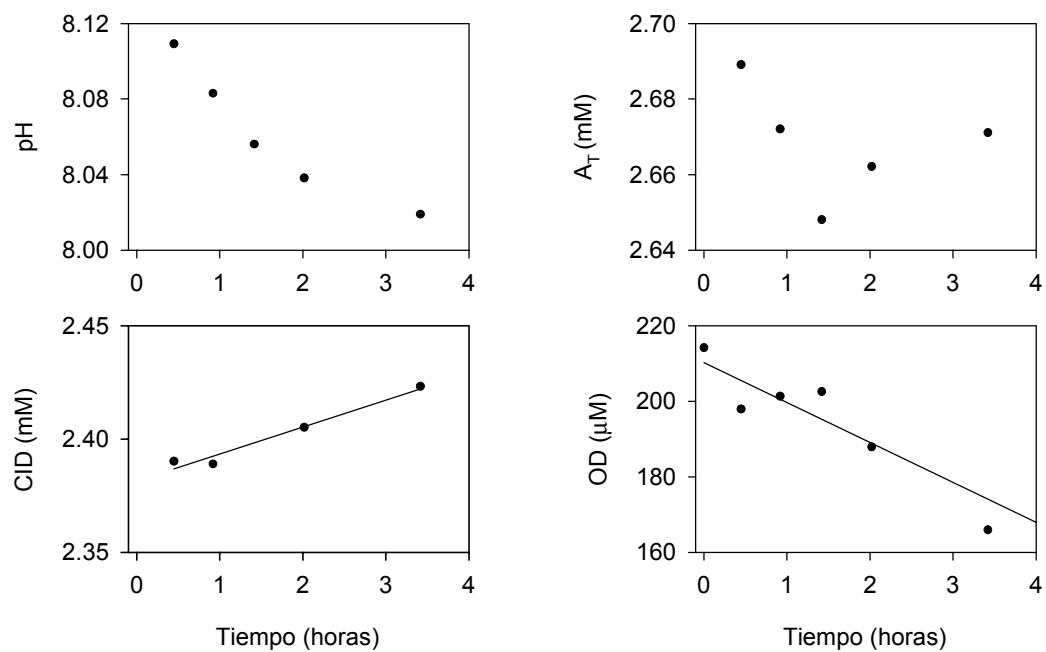


Figura II.11. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación GA (11/12/97).

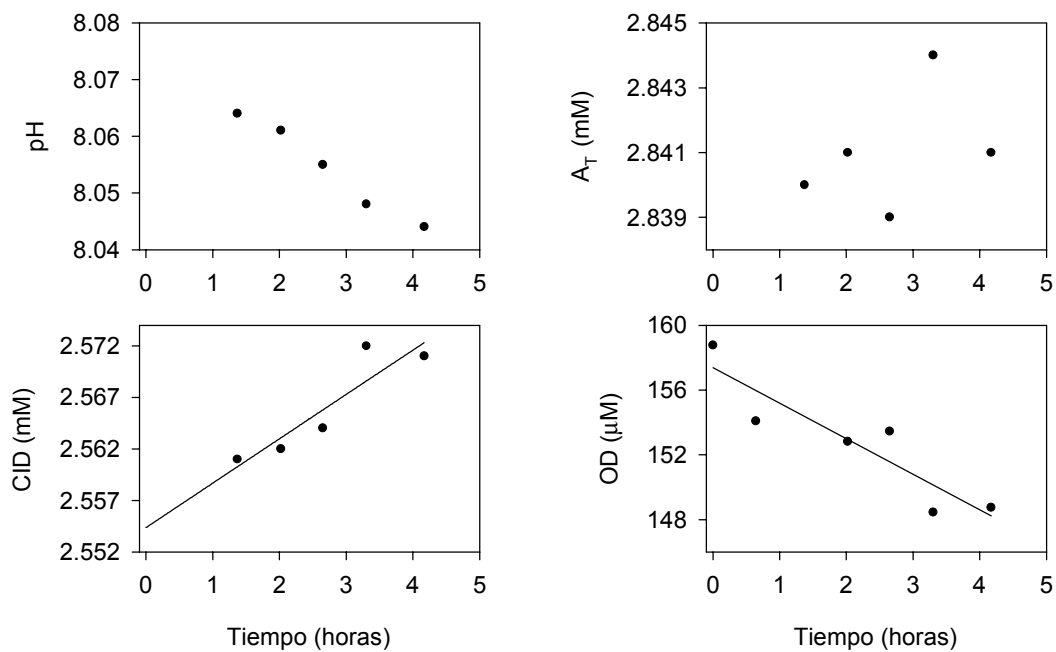
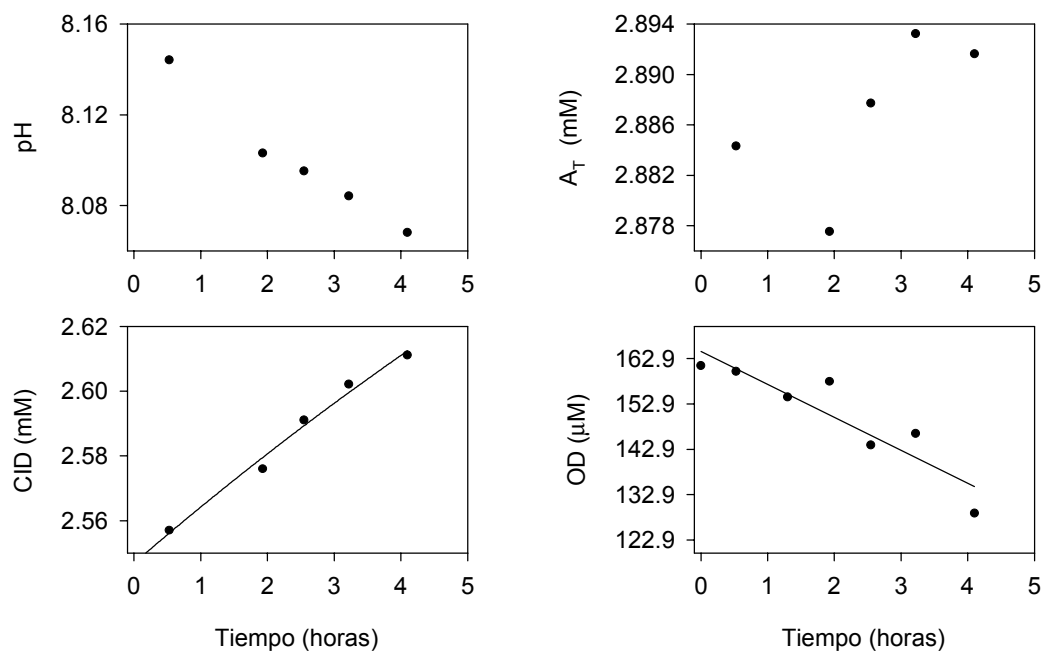
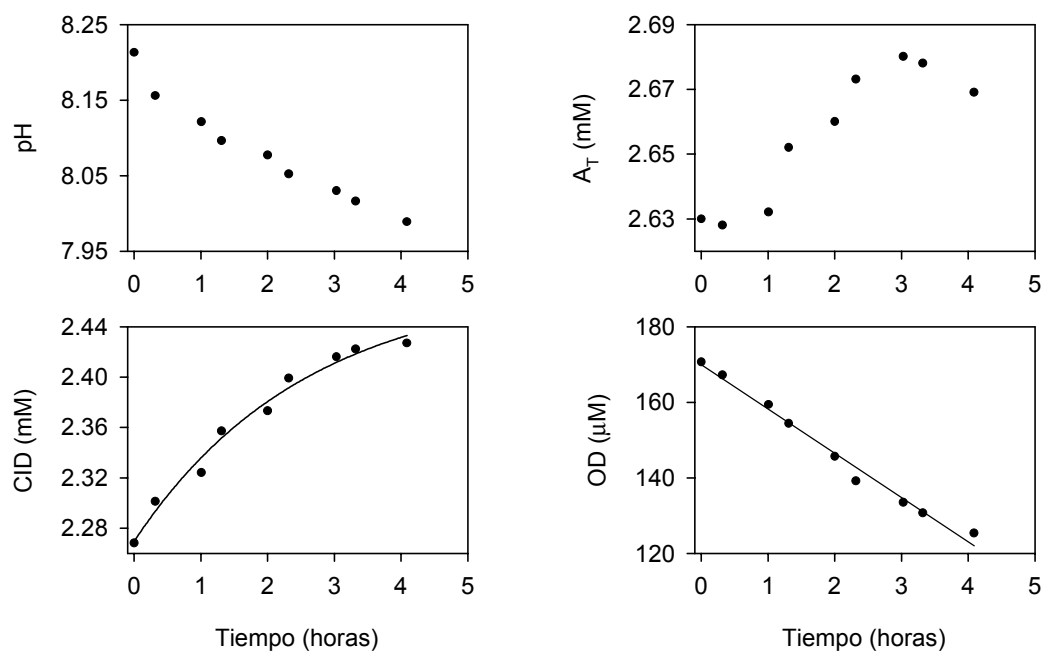
a)**b)**

Figura II.12. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación GA (5/03/98).

a)



b)

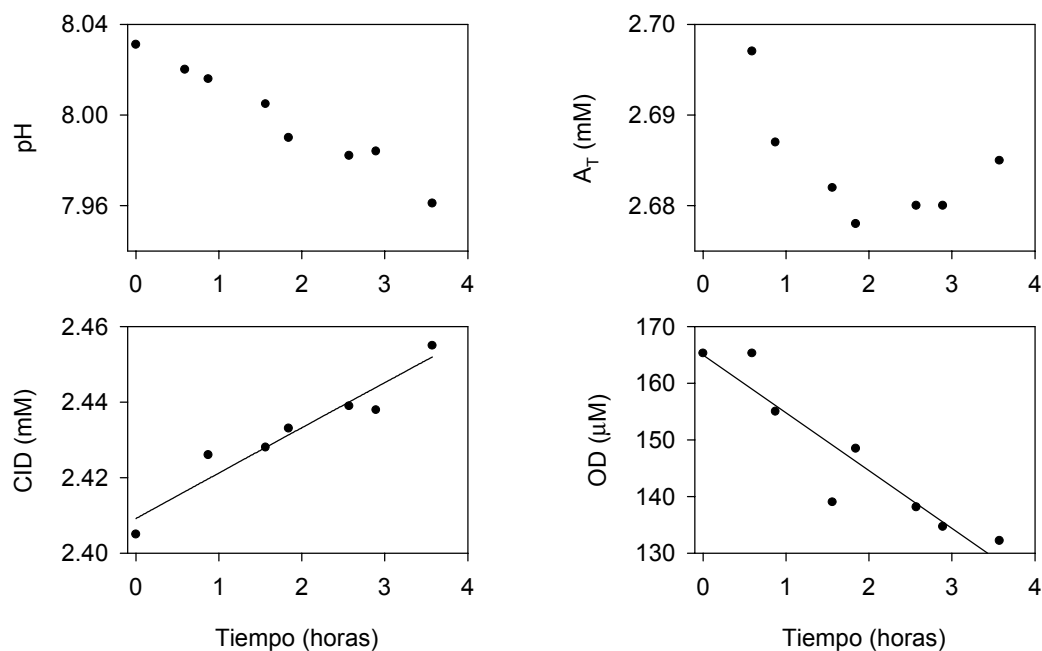
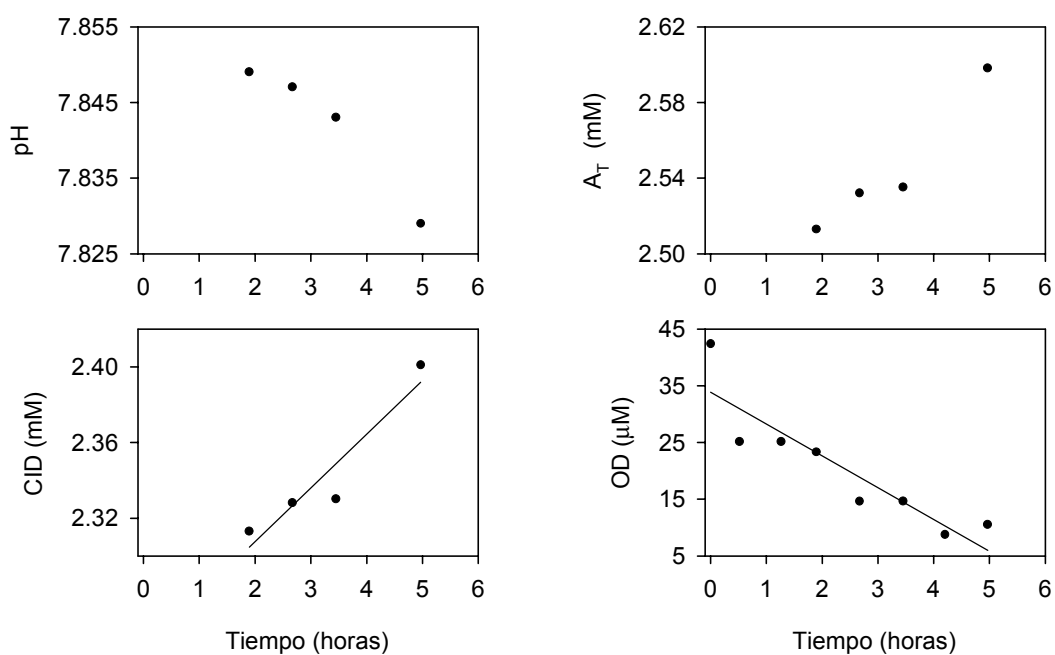


Figura II.13. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación GA (11/11/98).

a)



b)

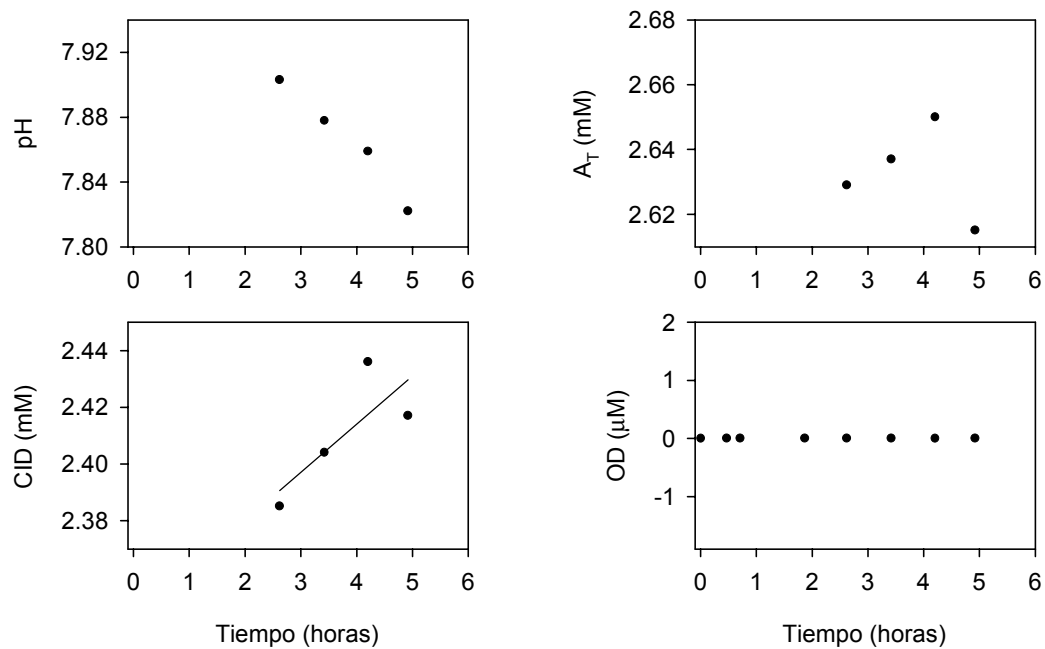


Figura II.14. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación PAE1 (22/07/97).

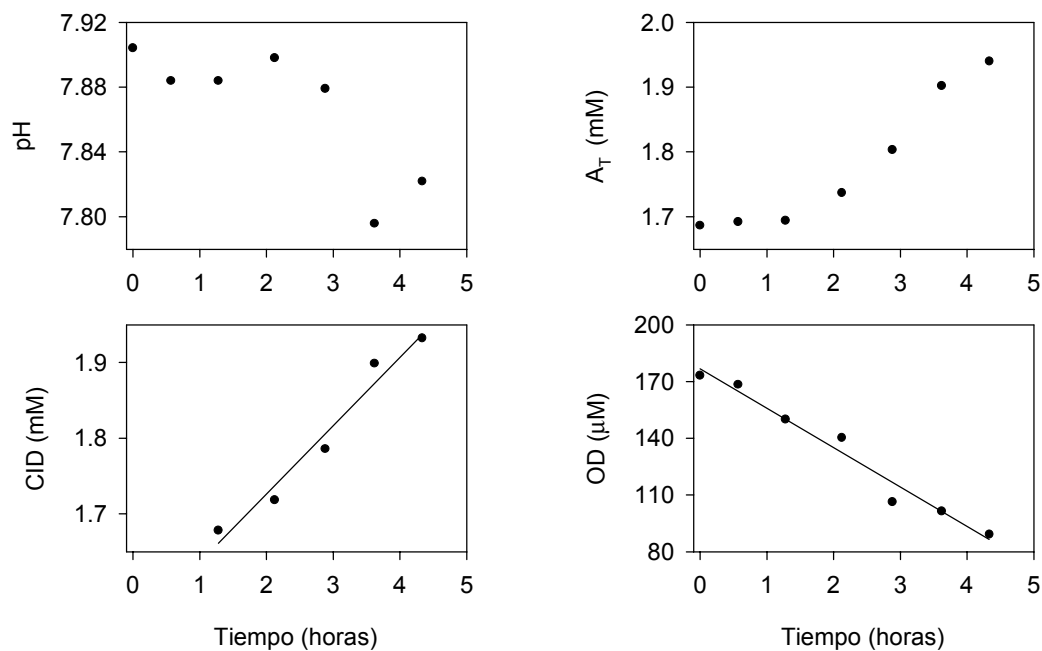
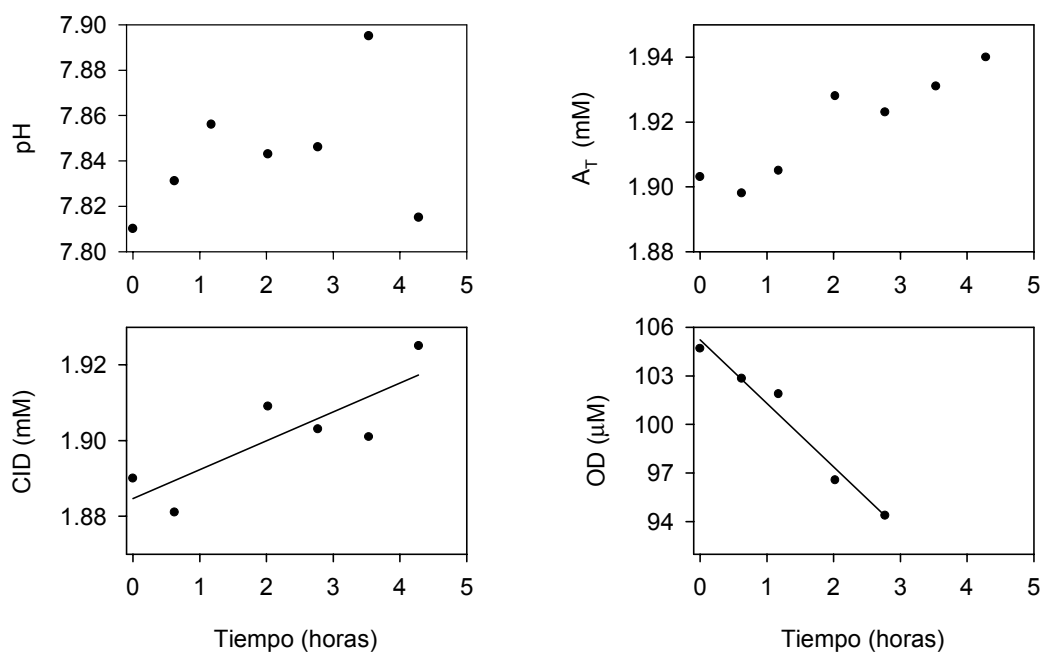
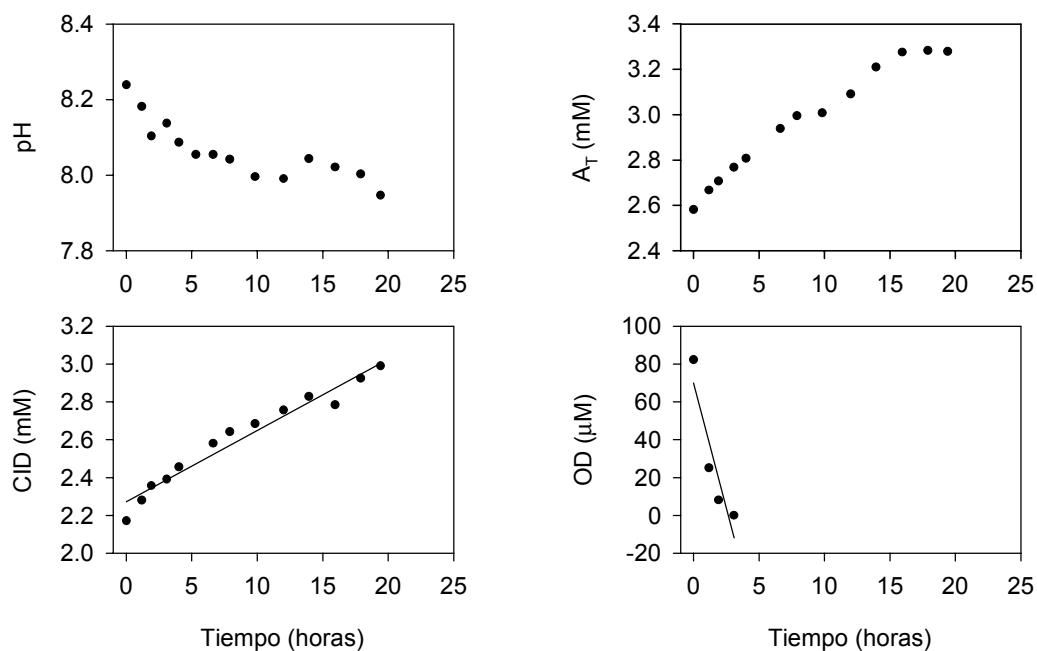
a)**b)**

Figura II.15. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE1 (20/01/98).

a)



b)

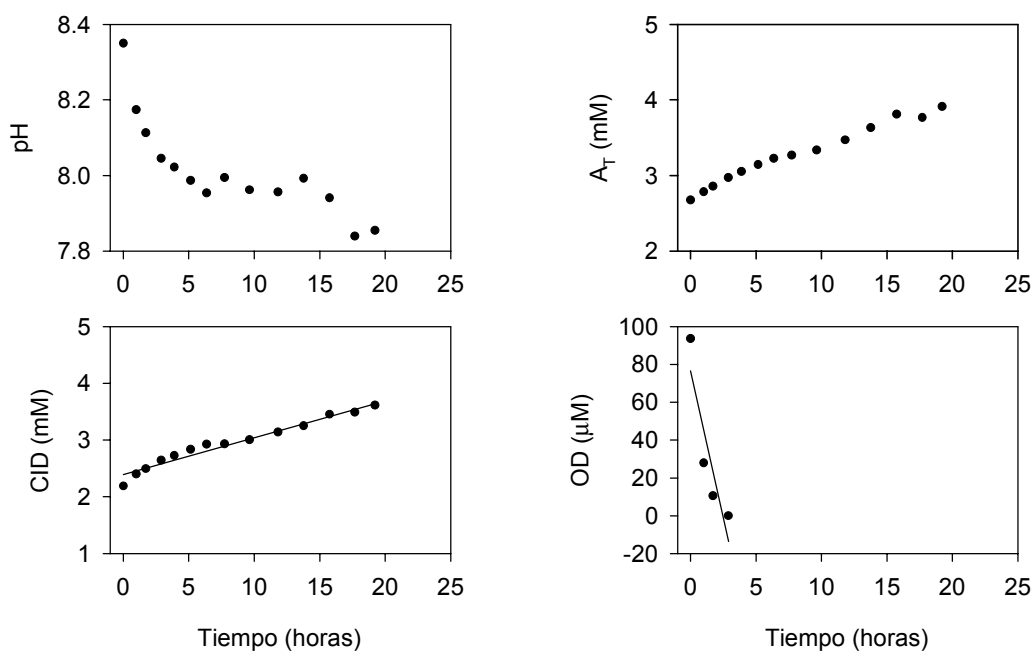


Figura II.16. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE1 (21/07/98).

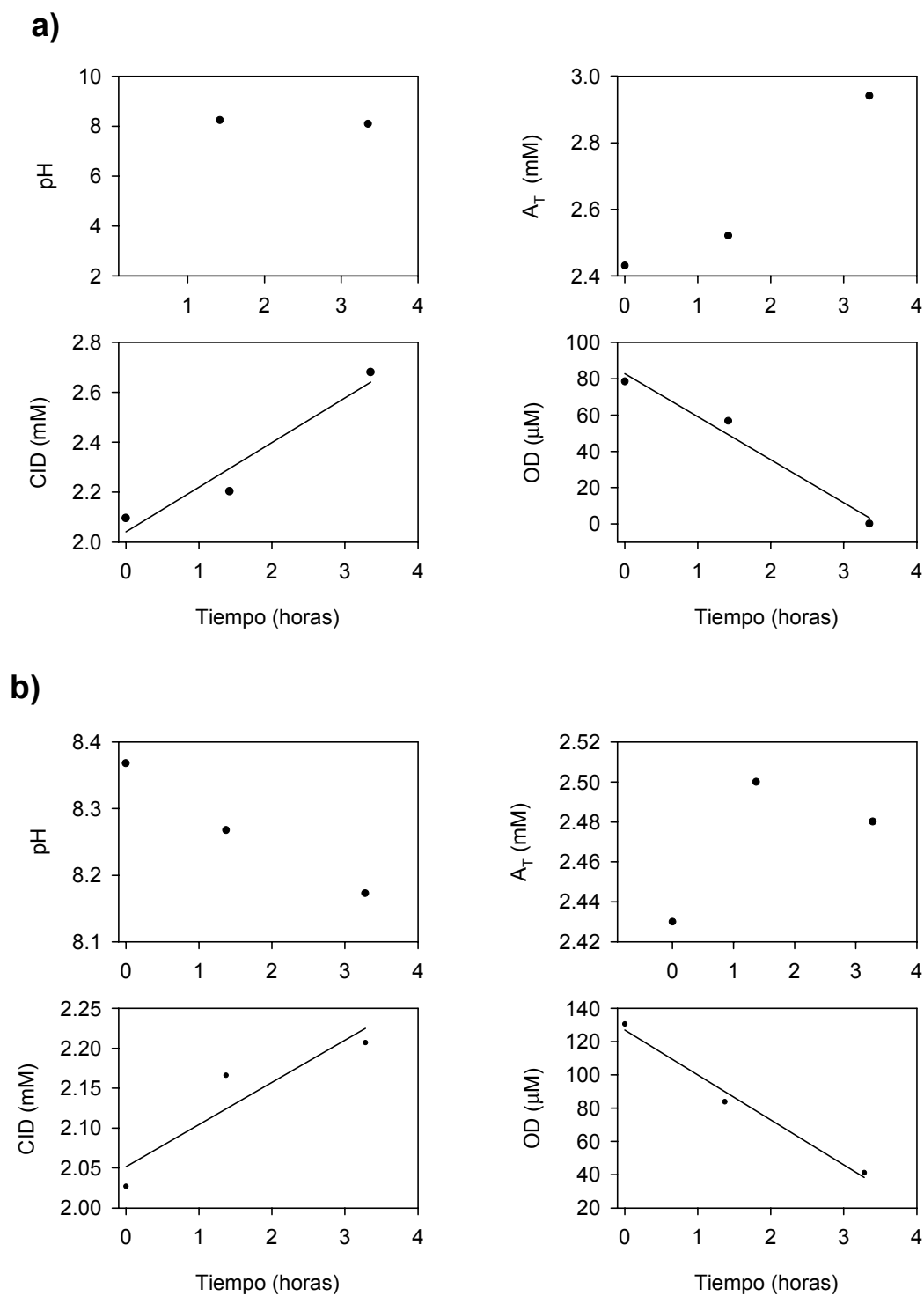
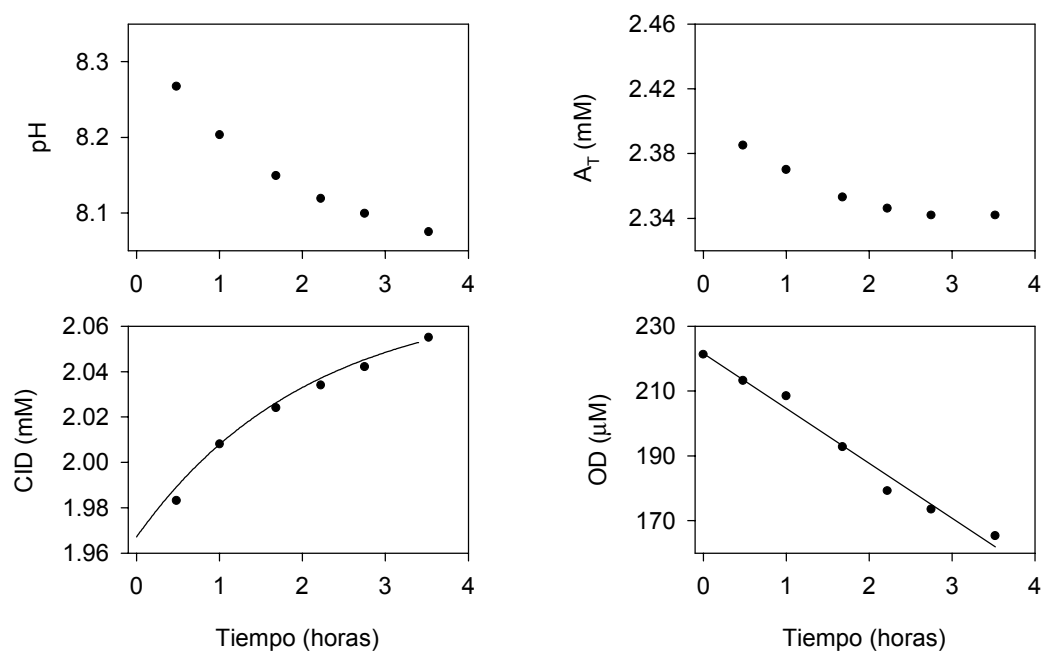


Figura II.17. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE1 (19/07/99).

a)



b)

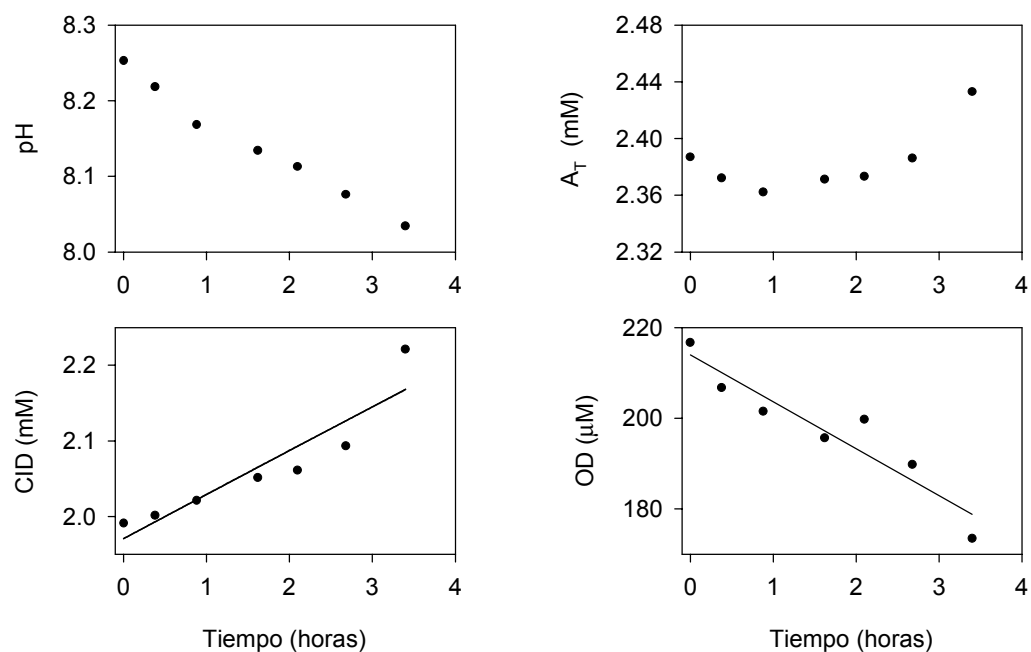


Figura II.18. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE2 (21/07/97).

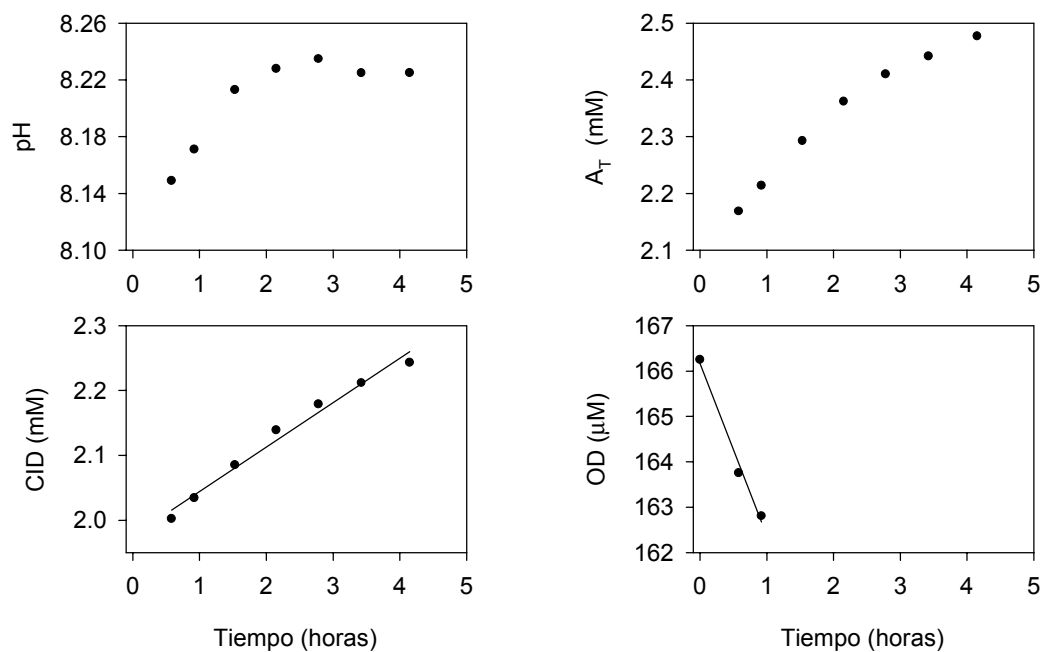
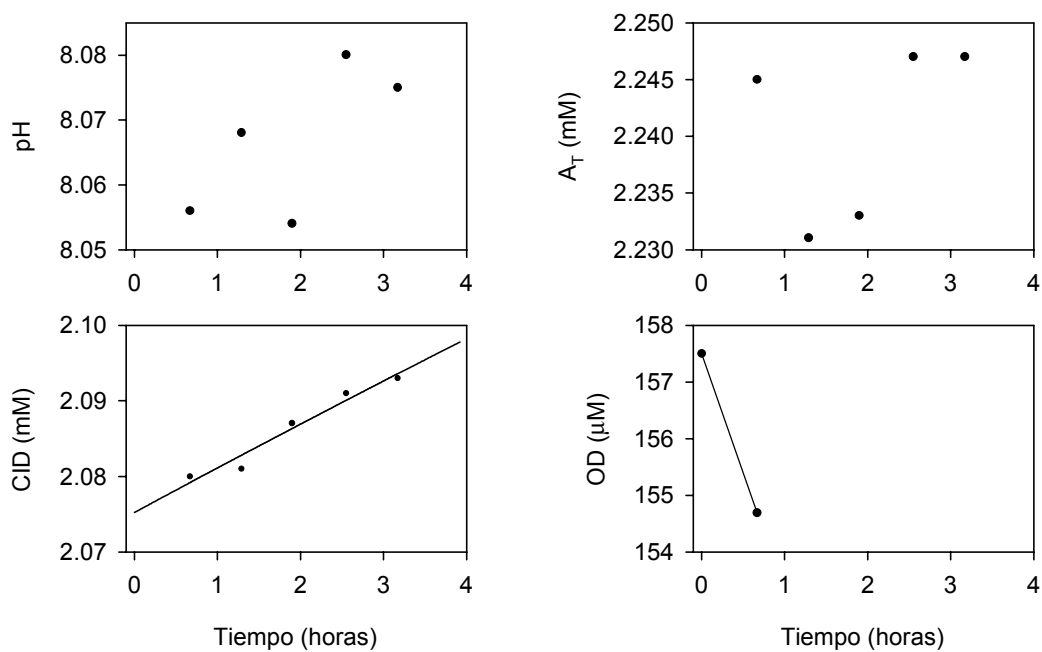
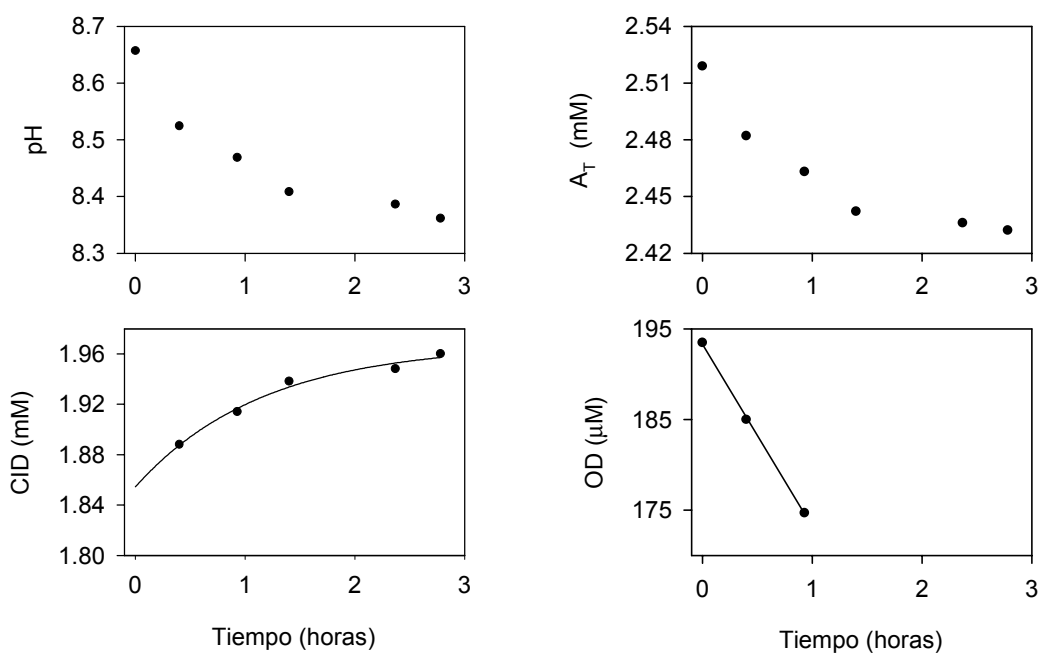
a)**b)**

Figura II.19. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE2 (22/01/98).

a)



b)

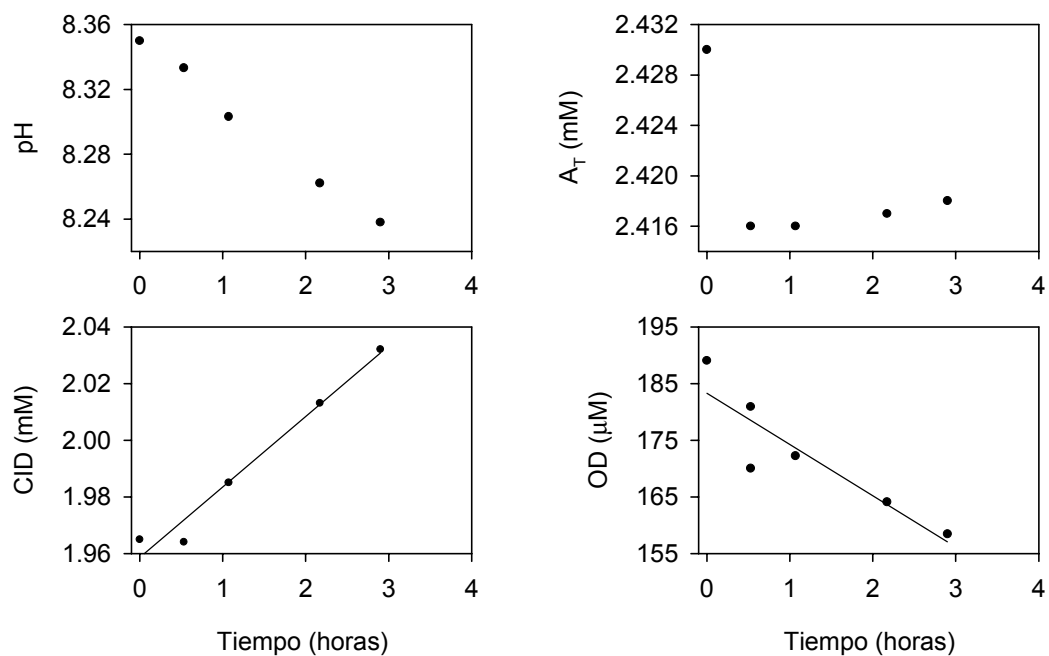


Figura II.20. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE2 (22/07/98).

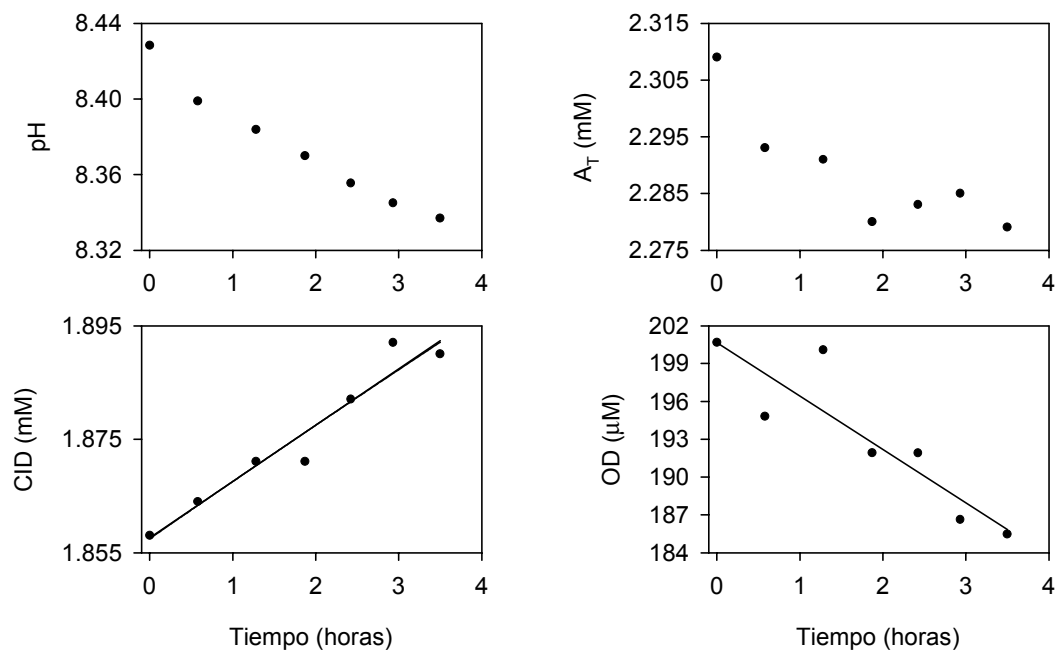
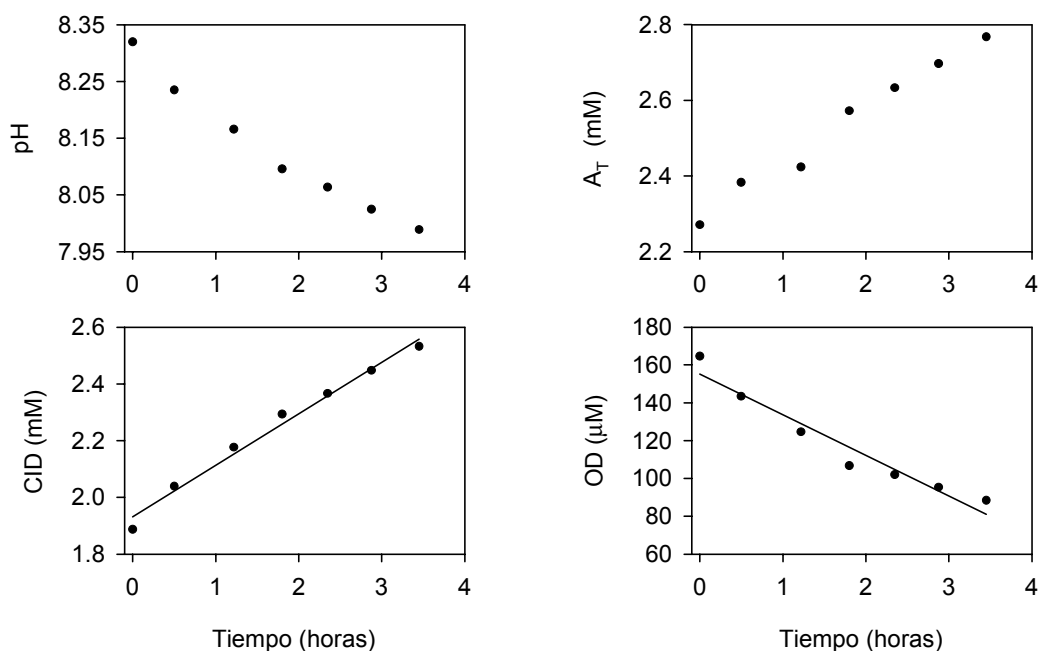
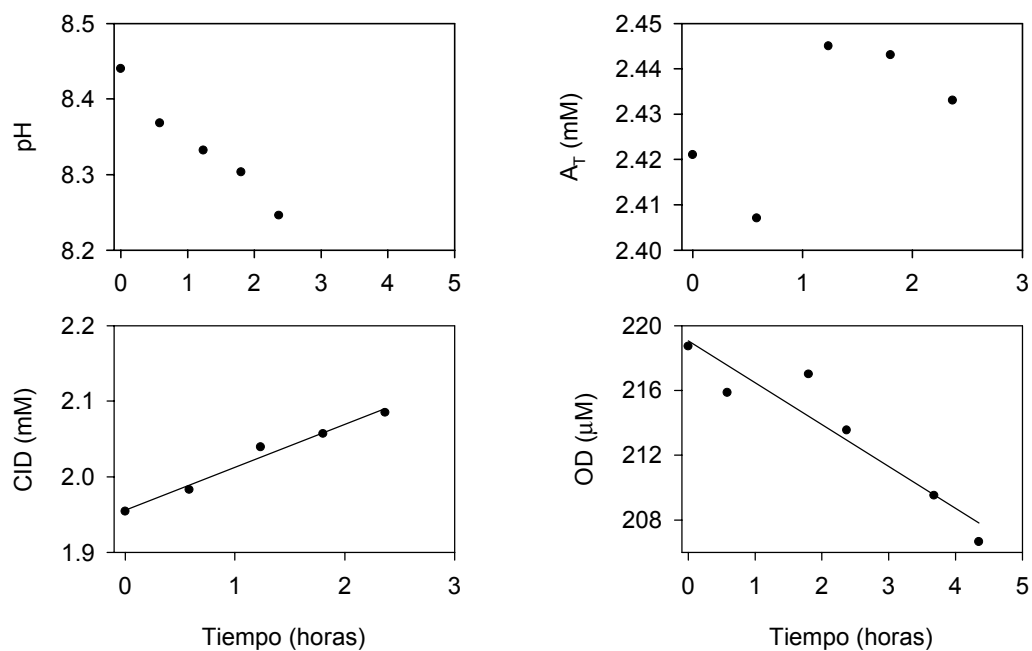
a)**b)**

Figura II.21. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE2 (22/07/99).

a)



b)

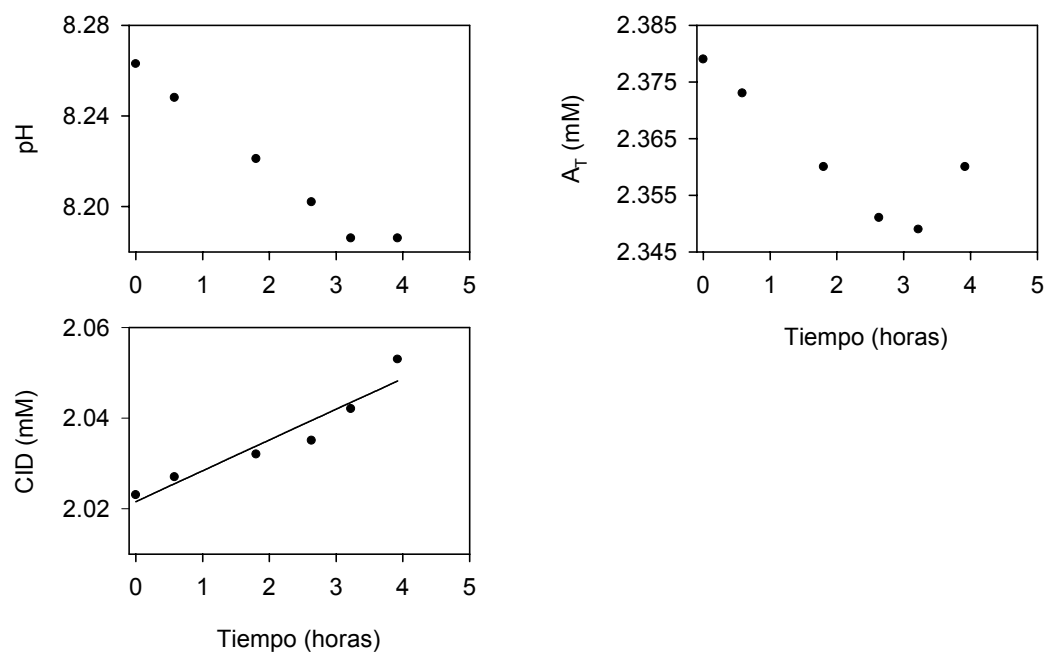
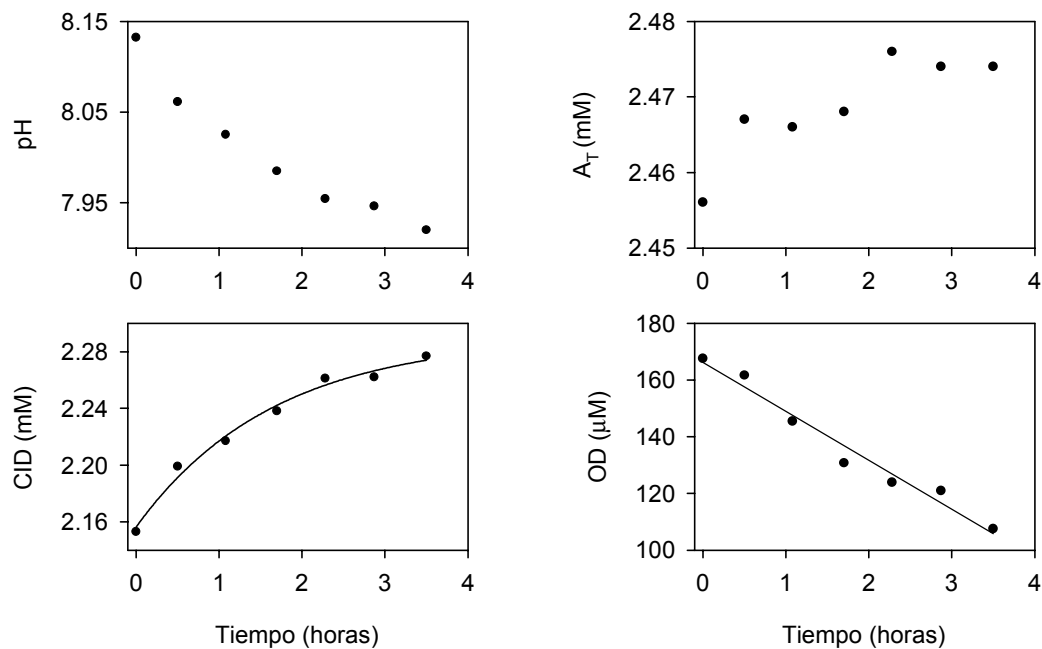


Figura II.22. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE3 (02/04/97).

a)



b)

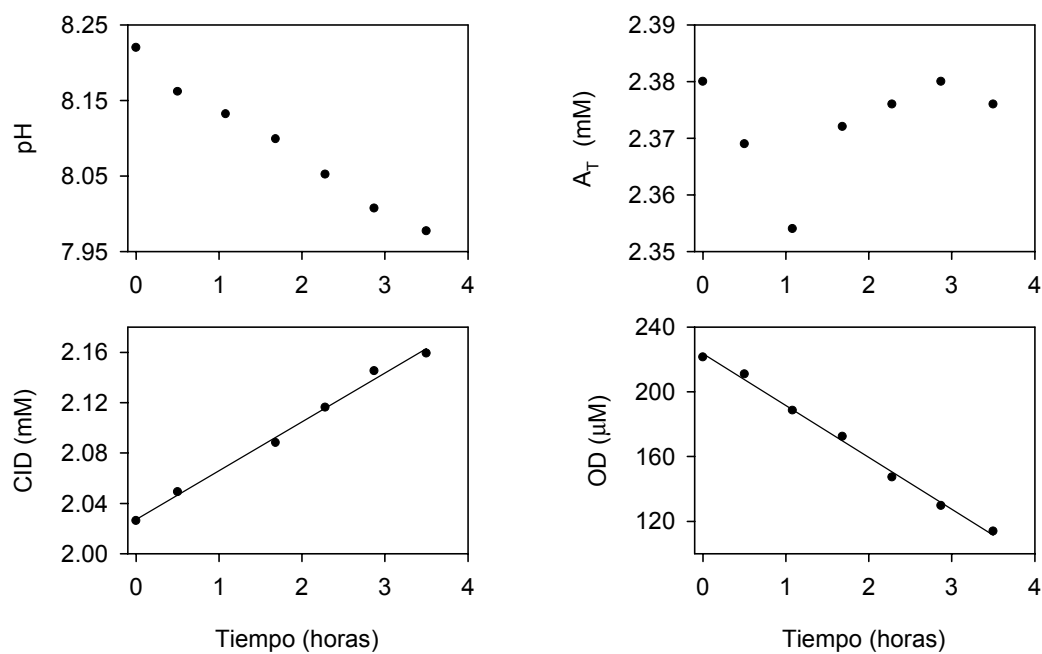
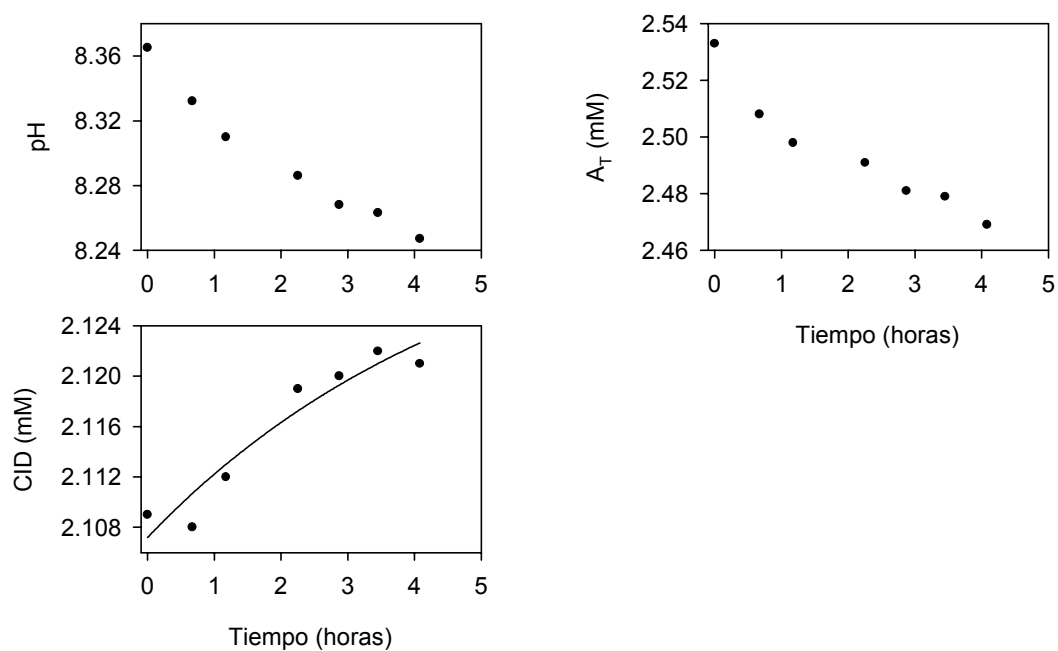


Figura II.23. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE3 (23/07/97).

a)



b)

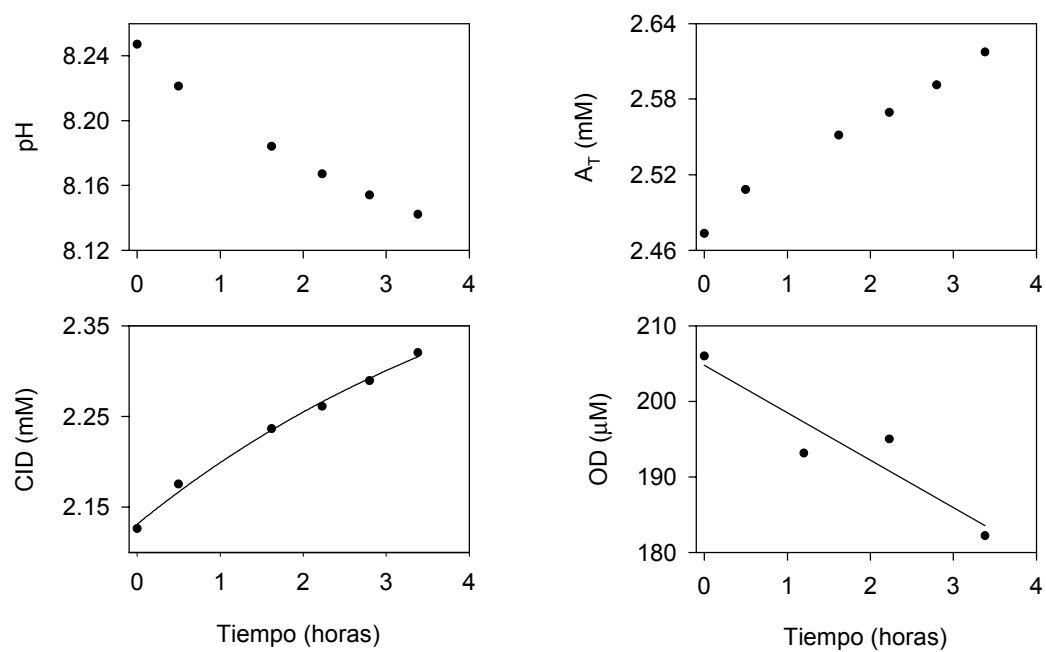
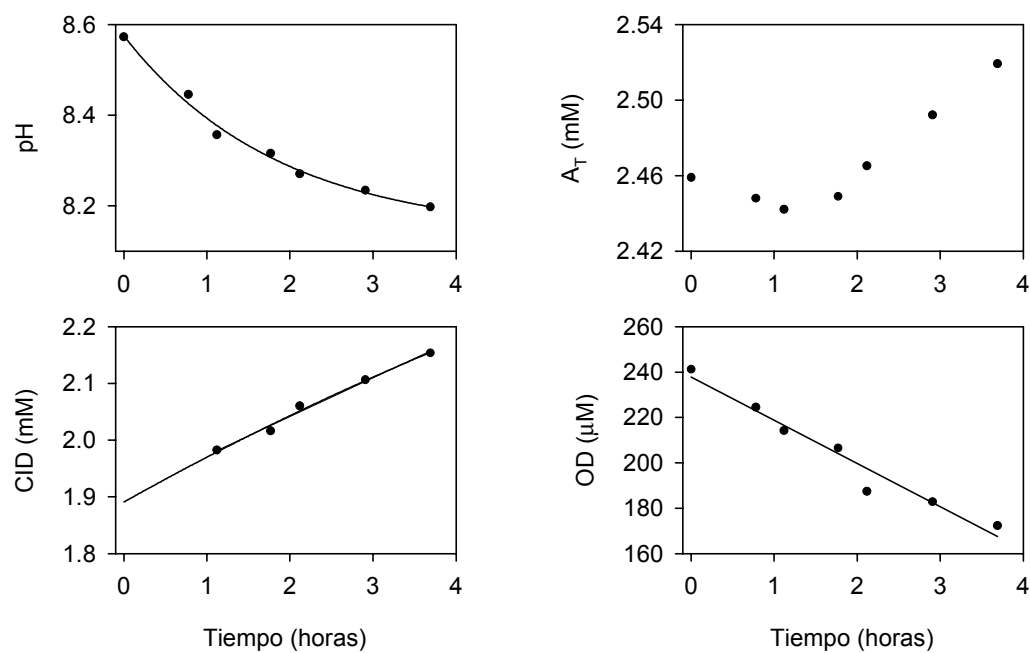


Figura II.24. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE3 (19/01/98).

a)



b)

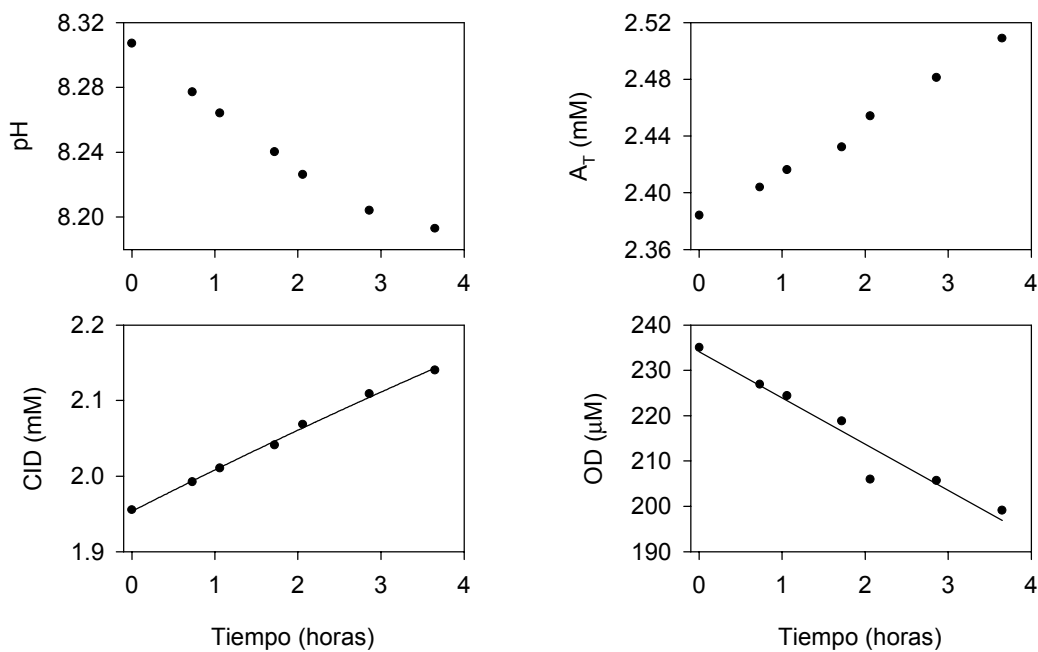
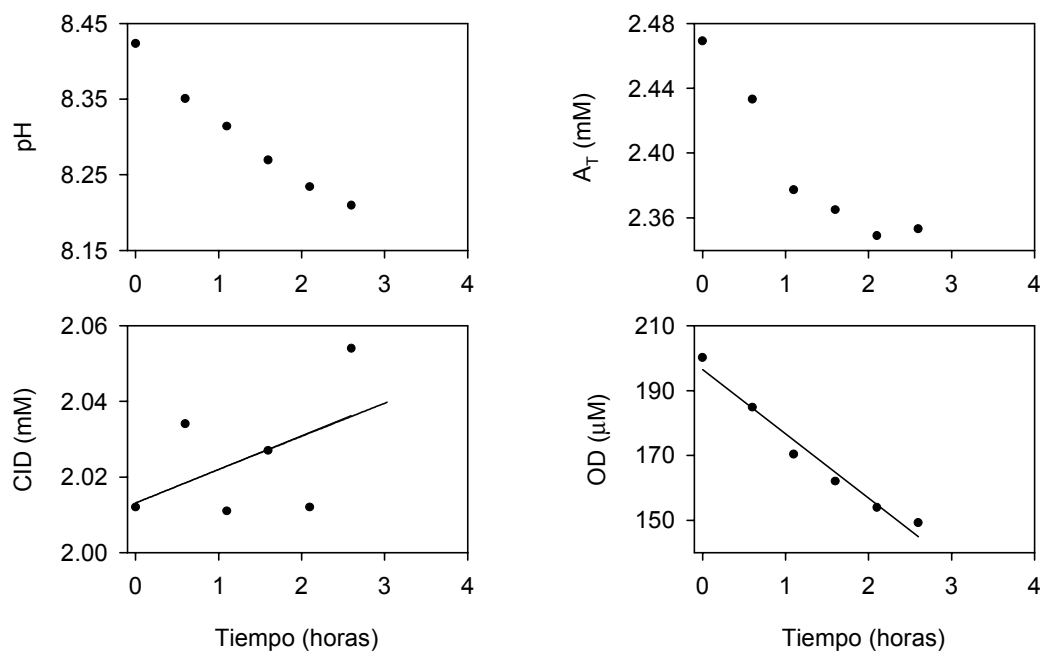


Figura II.25. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación PAE3 (22/07/98).

a)



b)

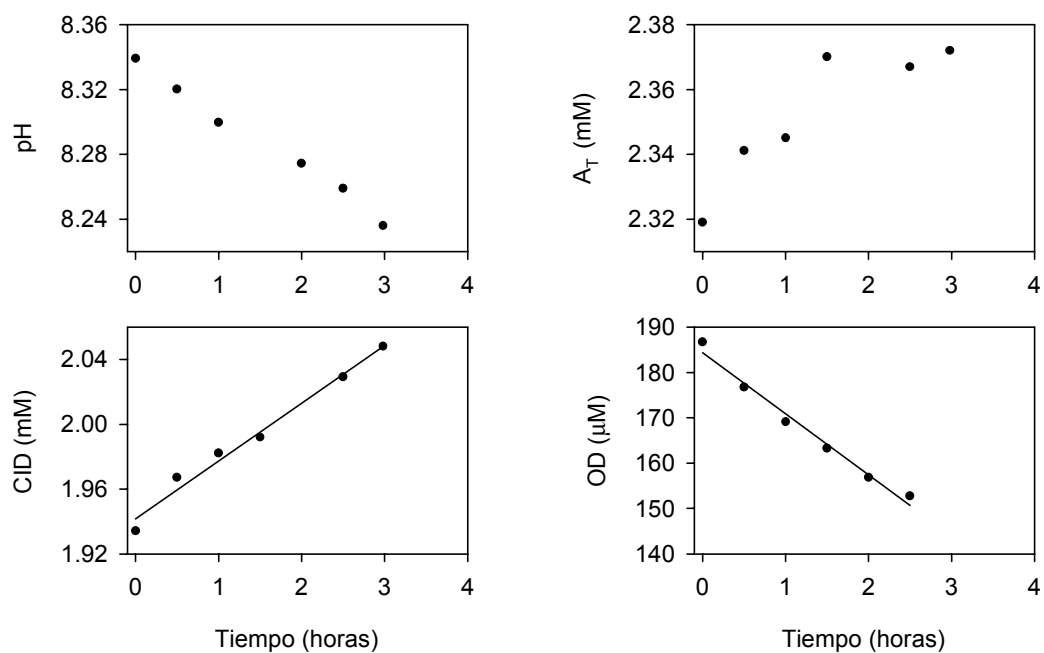
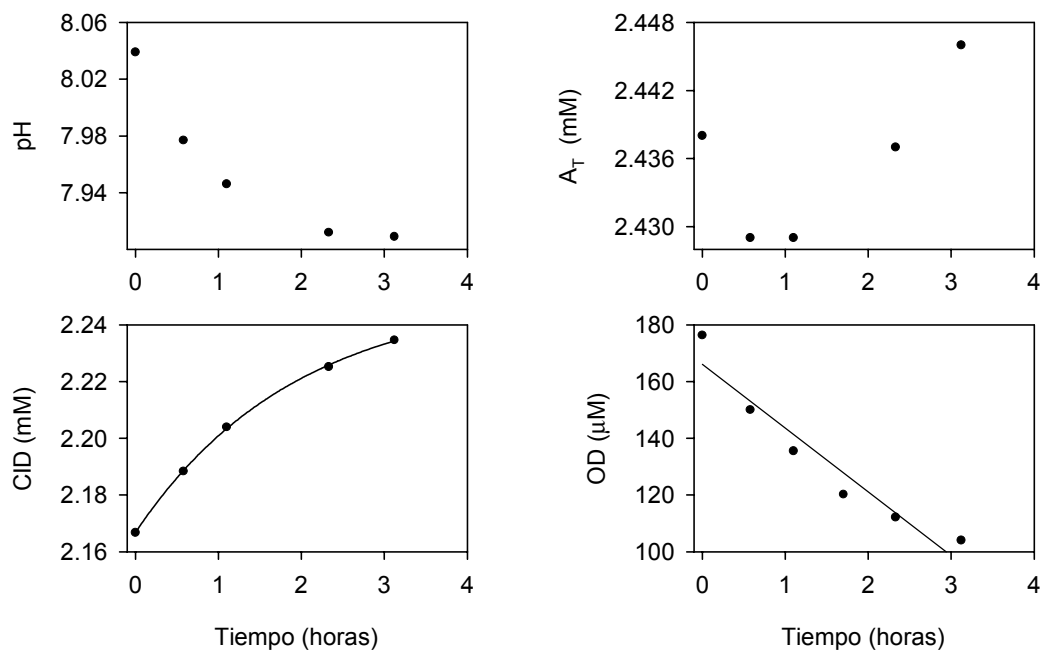


Figura II.26. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación PAE3 (21/07/99).

a)



b)

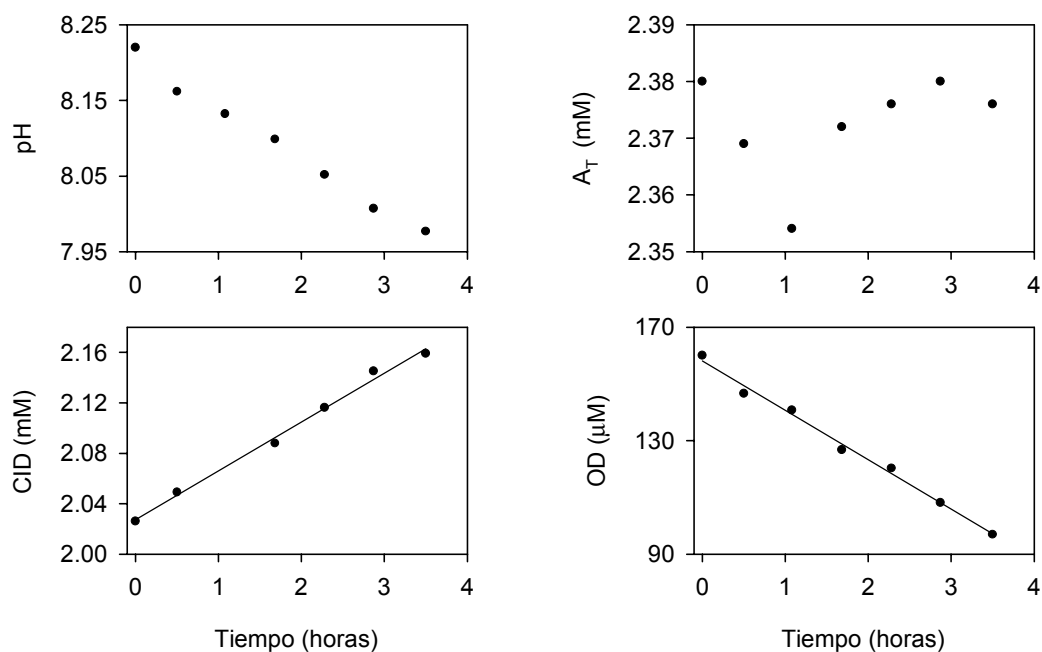
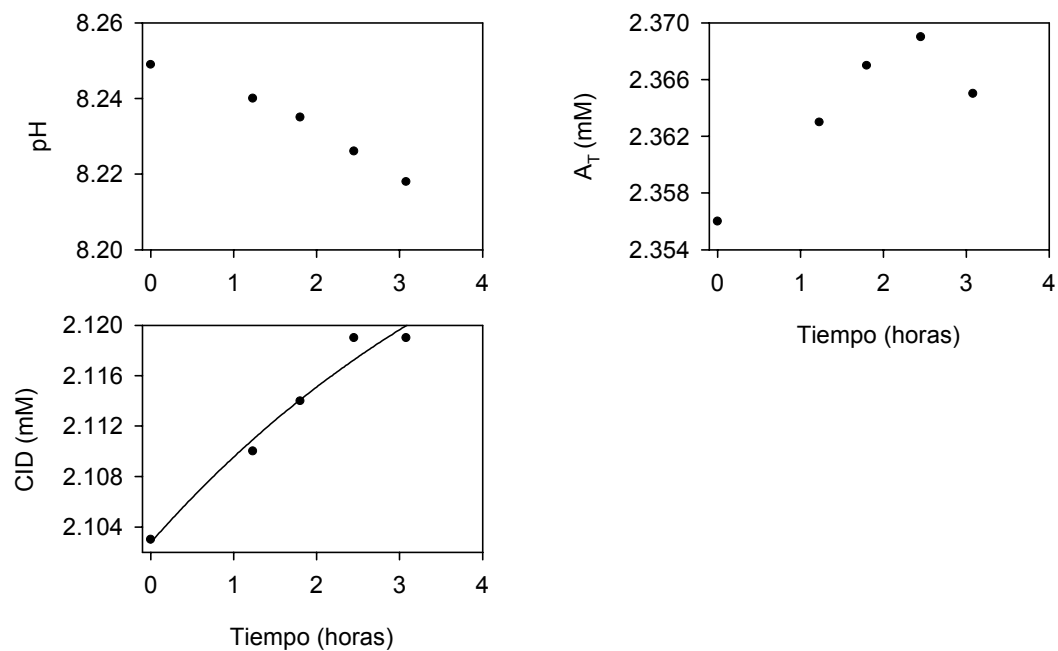


Figura II.27. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE4 (21/07/99).

a)



b)

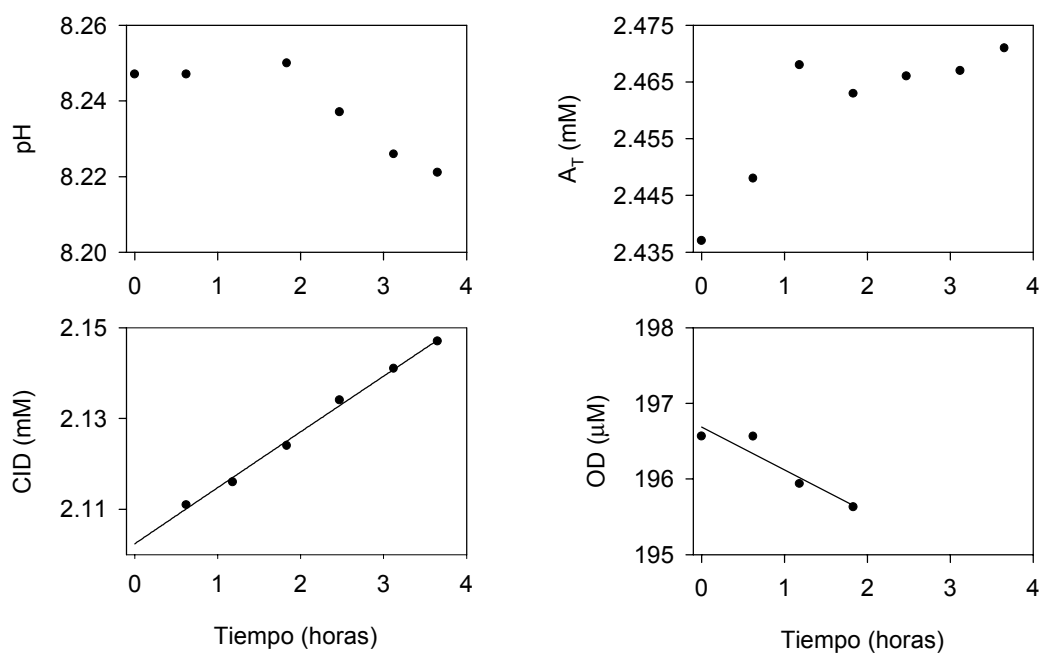


Figura II.28. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE4 (21/01/98).

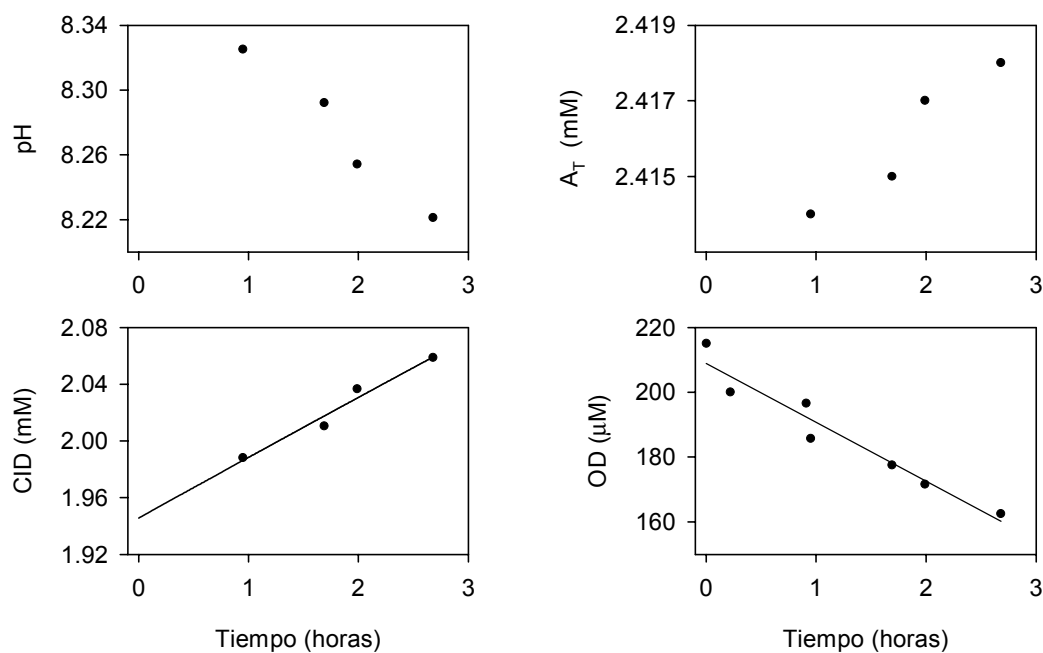
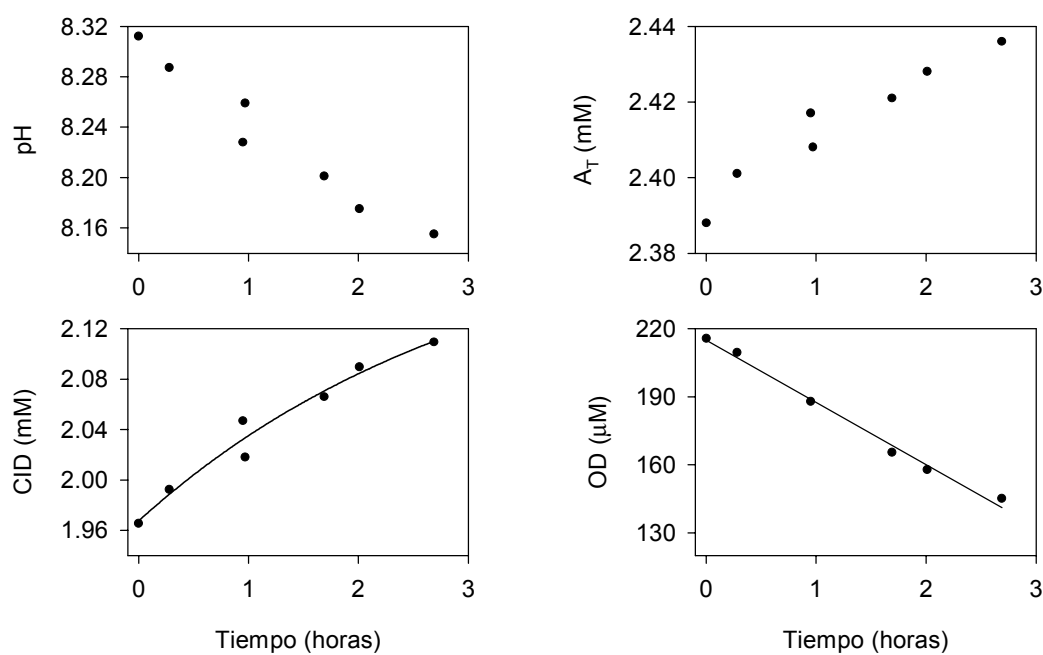
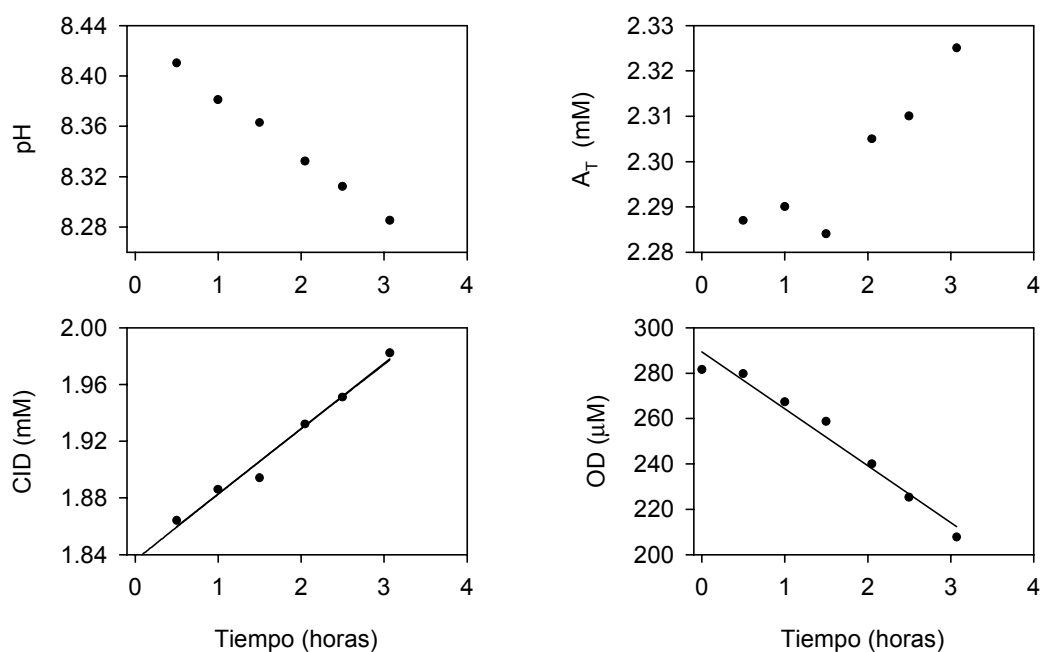
a)**b)**

Figura II.29. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE4 (22/07/98).

a)



b)

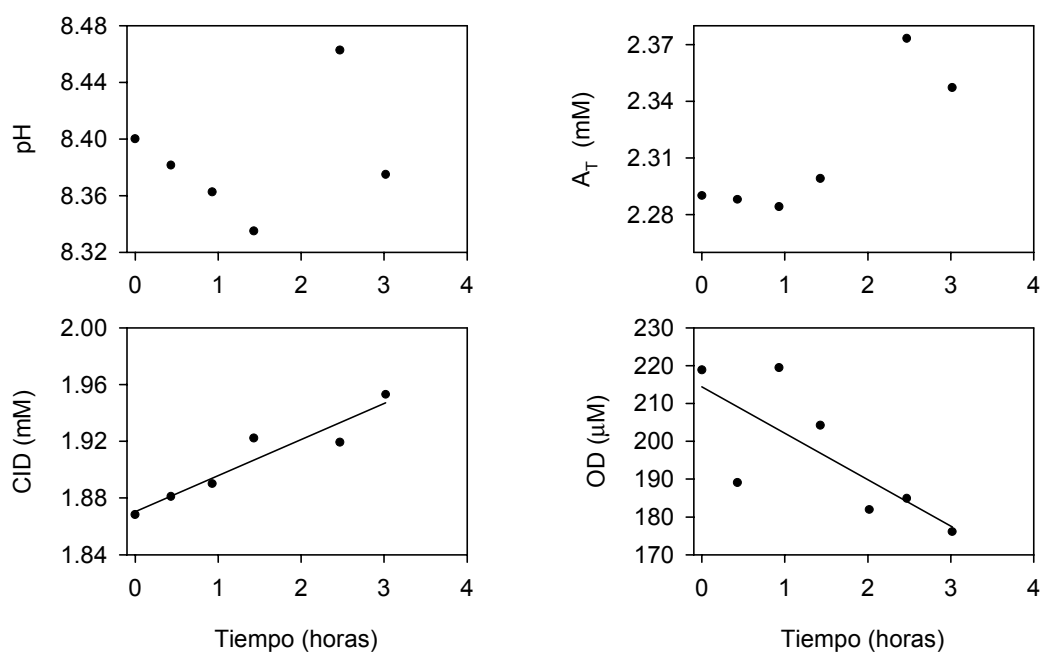


Figura II.30. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación PAE4 (21/07/99).

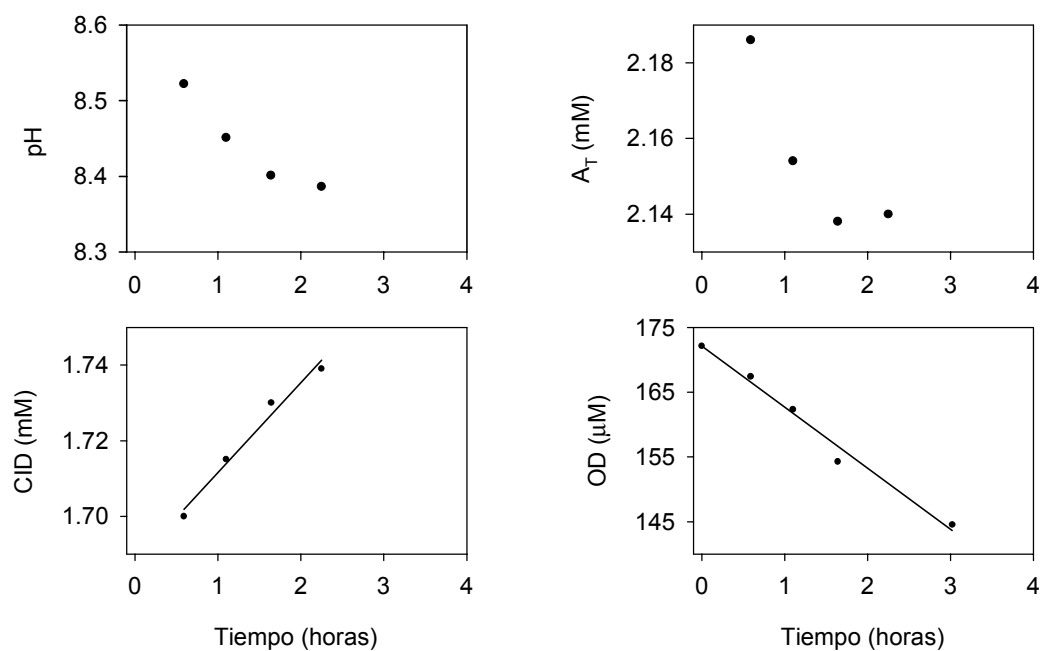
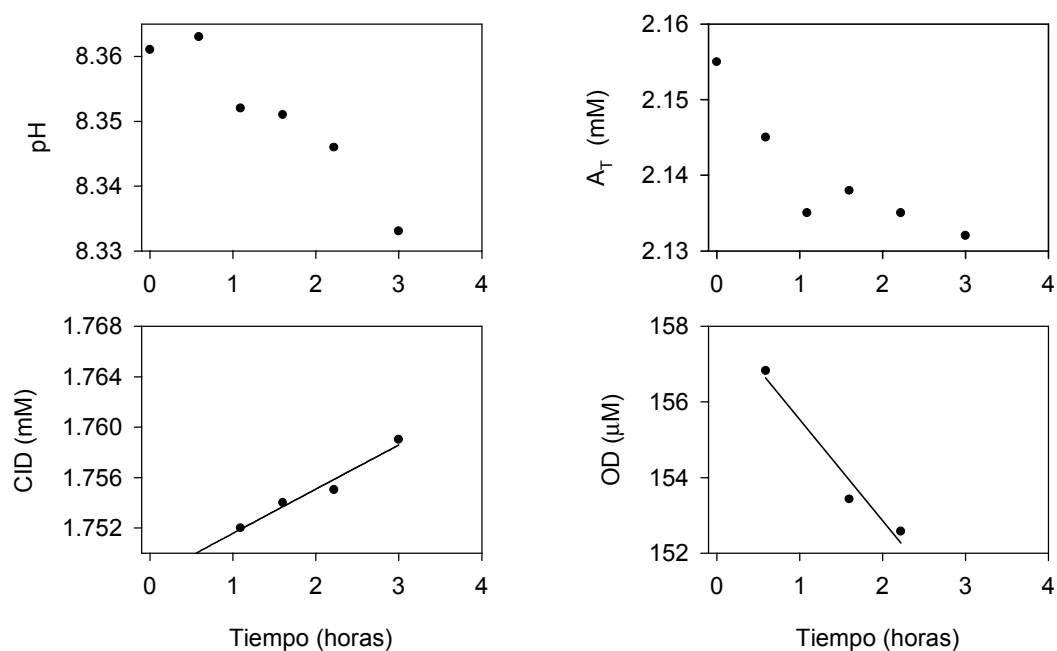
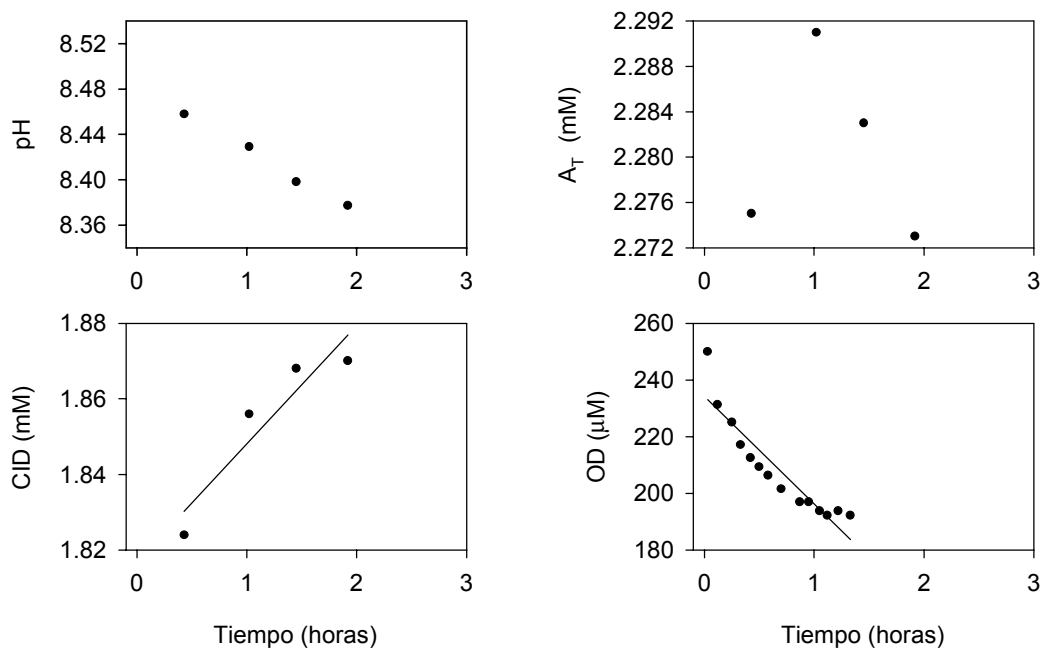
a)**b)**

Figura II.31. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación UR1 (15/06/98).

a)



b)

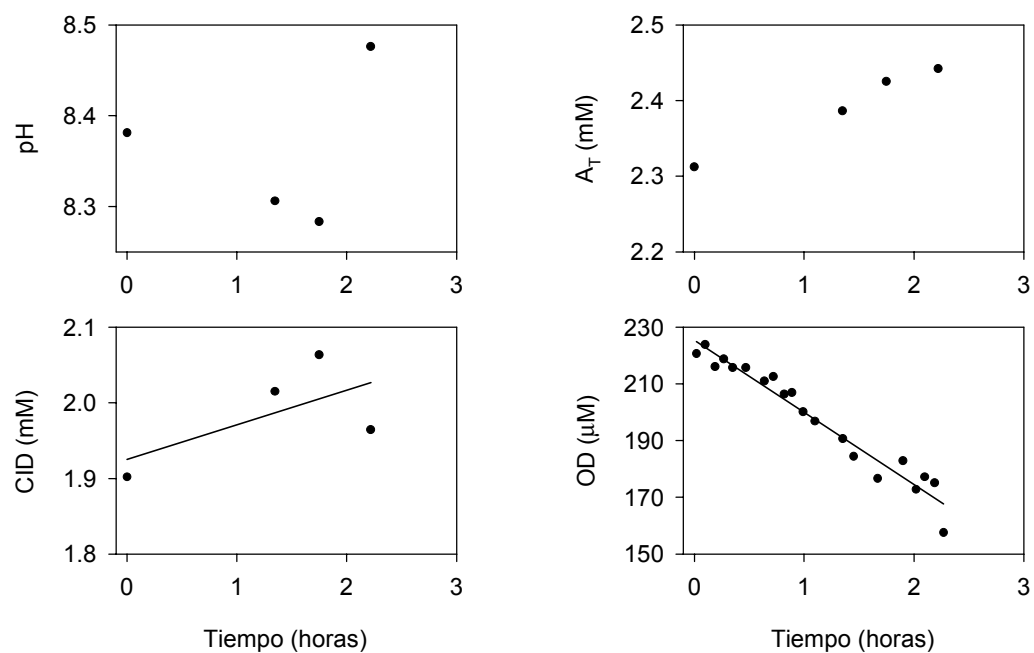


Figura II.32. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación UR2 (14/06/98).

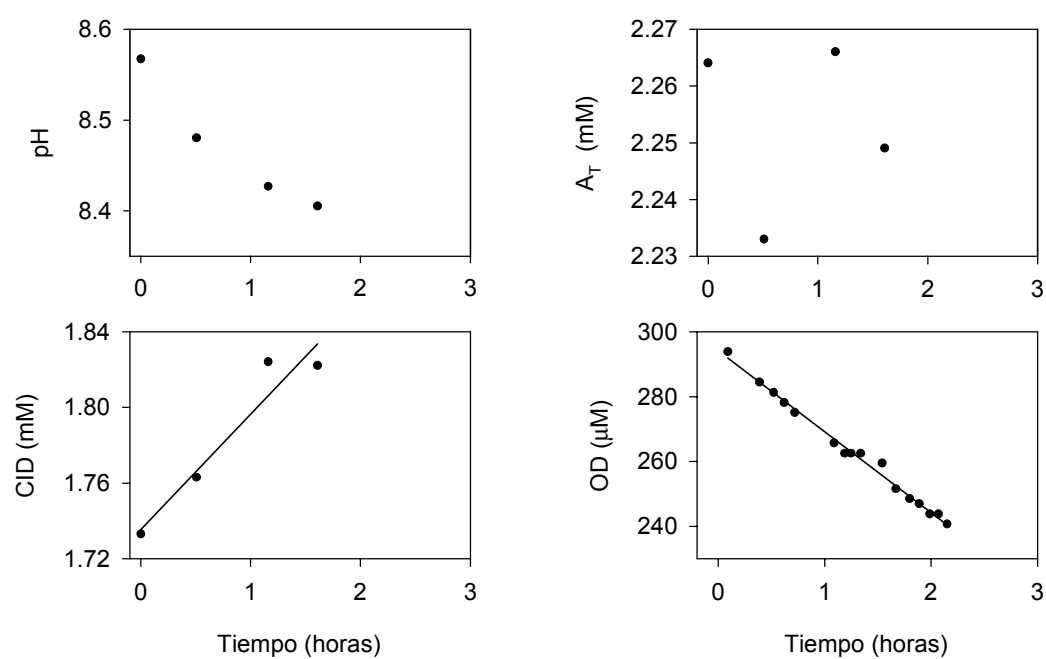


Figura II.33. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de la cámara bentónica, durante el periodo del fondeo en la estación UR3 (14/06/98).

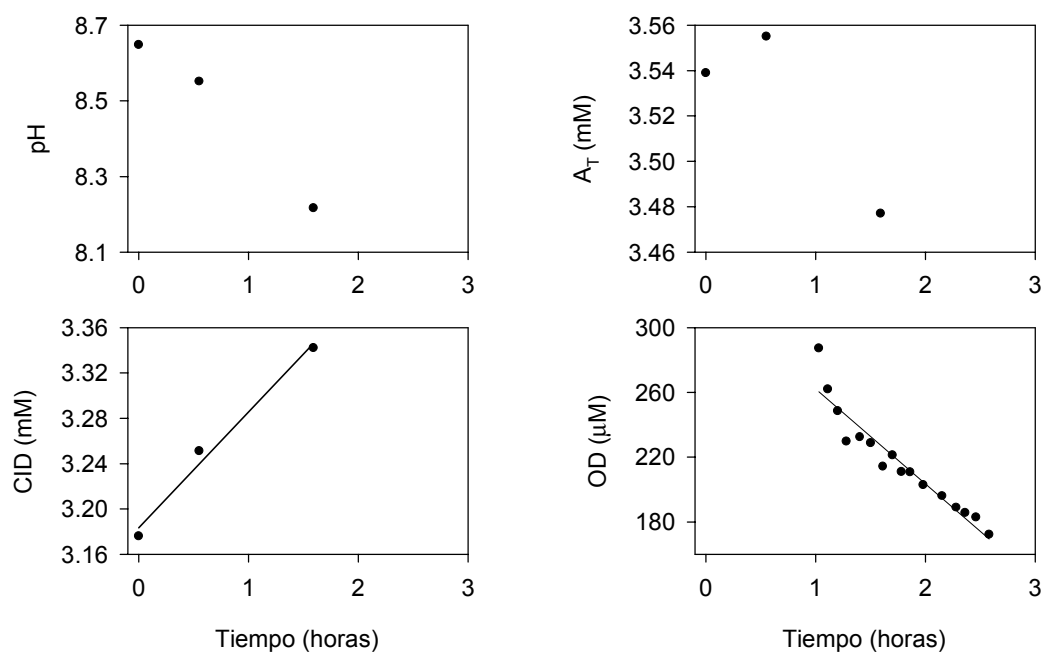
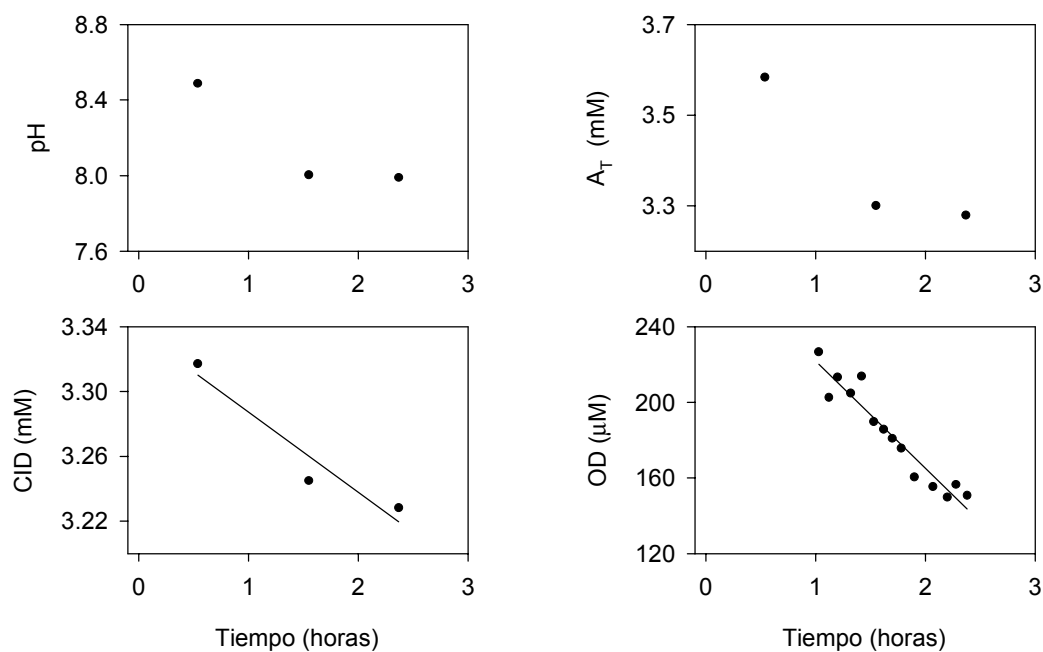
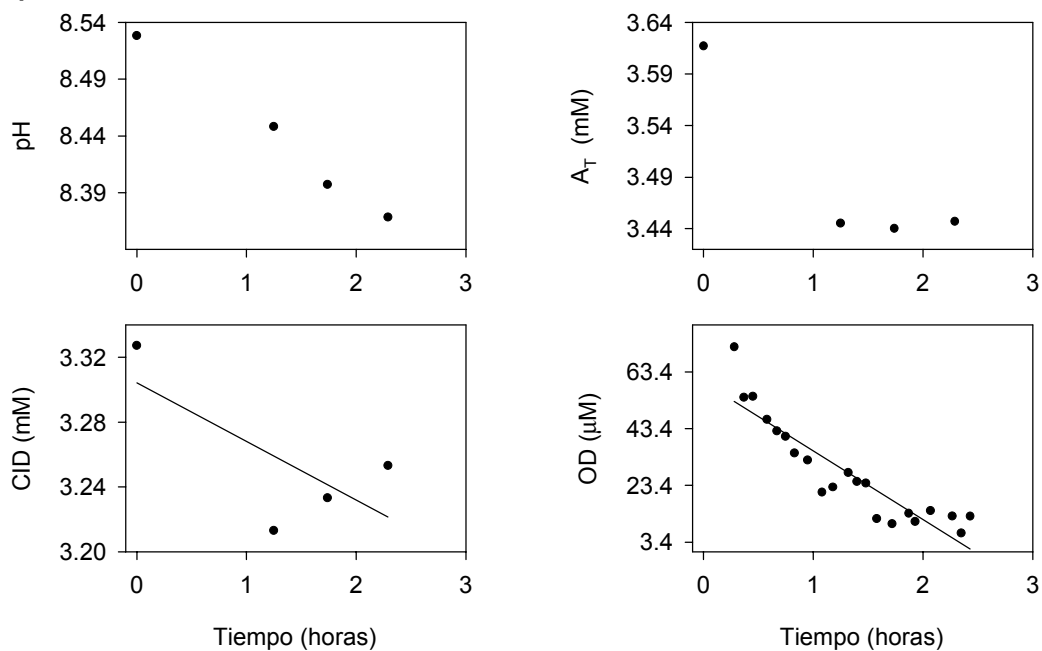
a)**b)**

Figura II.34. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación UR4 (14/06/98).

a)



b)

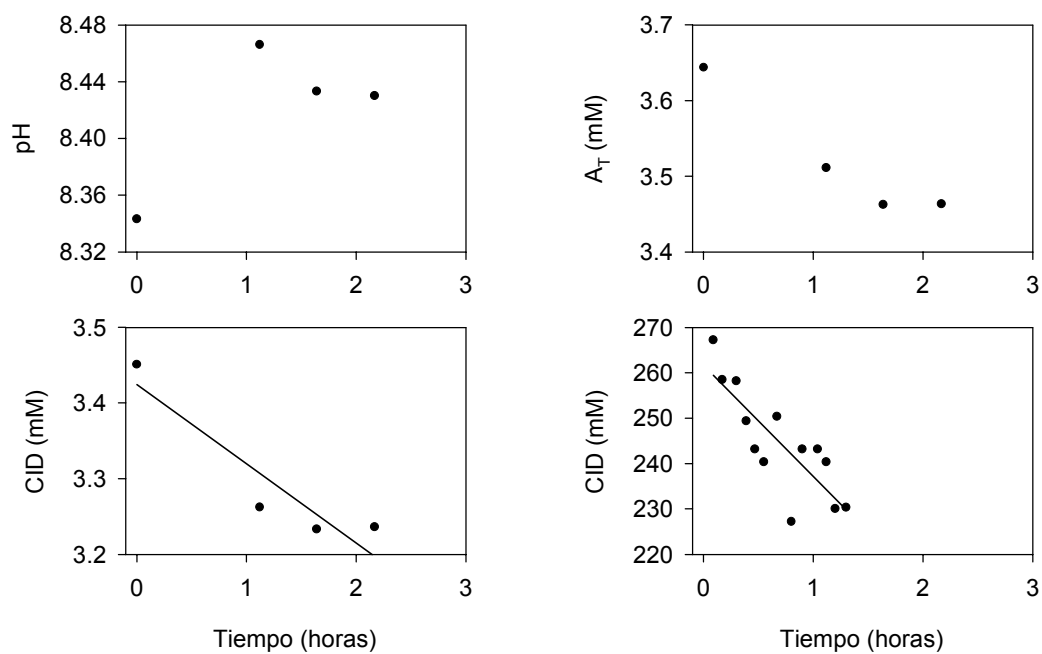
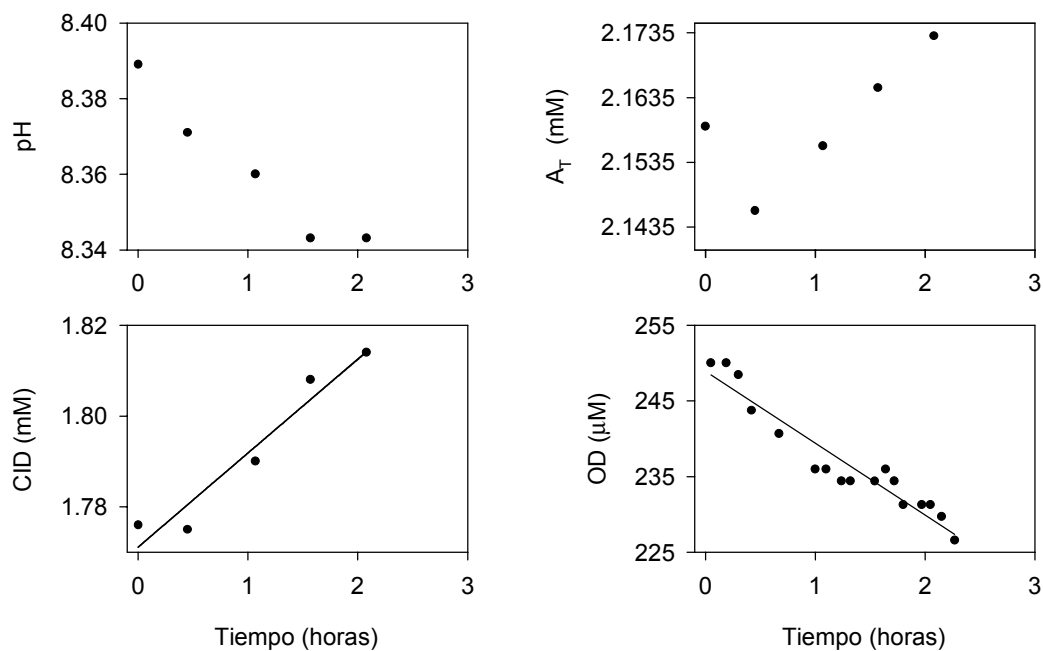


Figura II.35. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación UR5 (16/06/98).

a)



b)

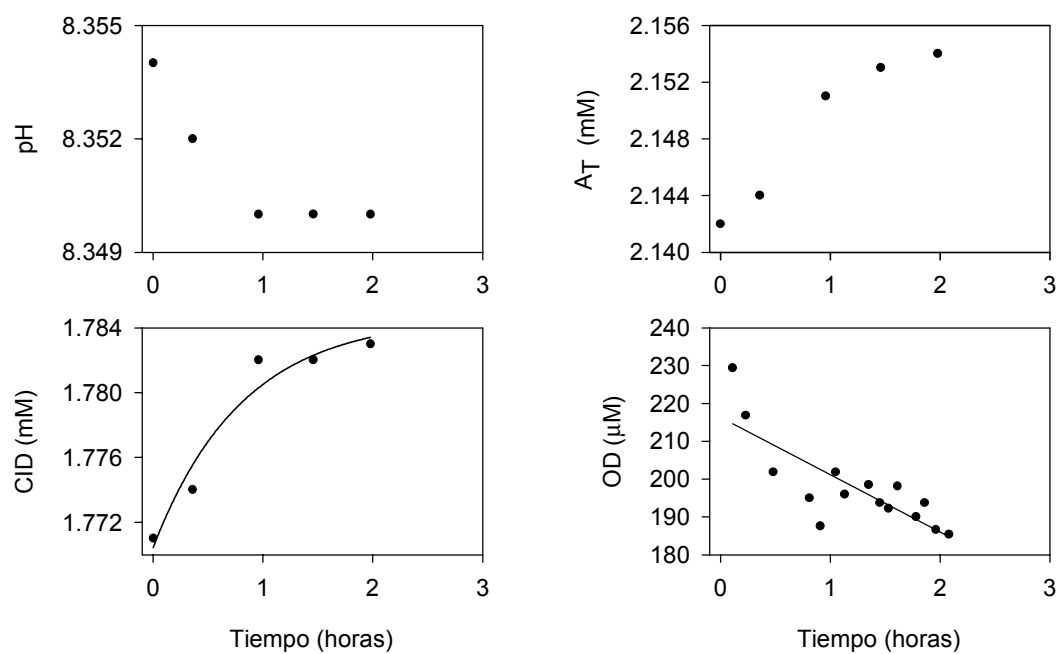
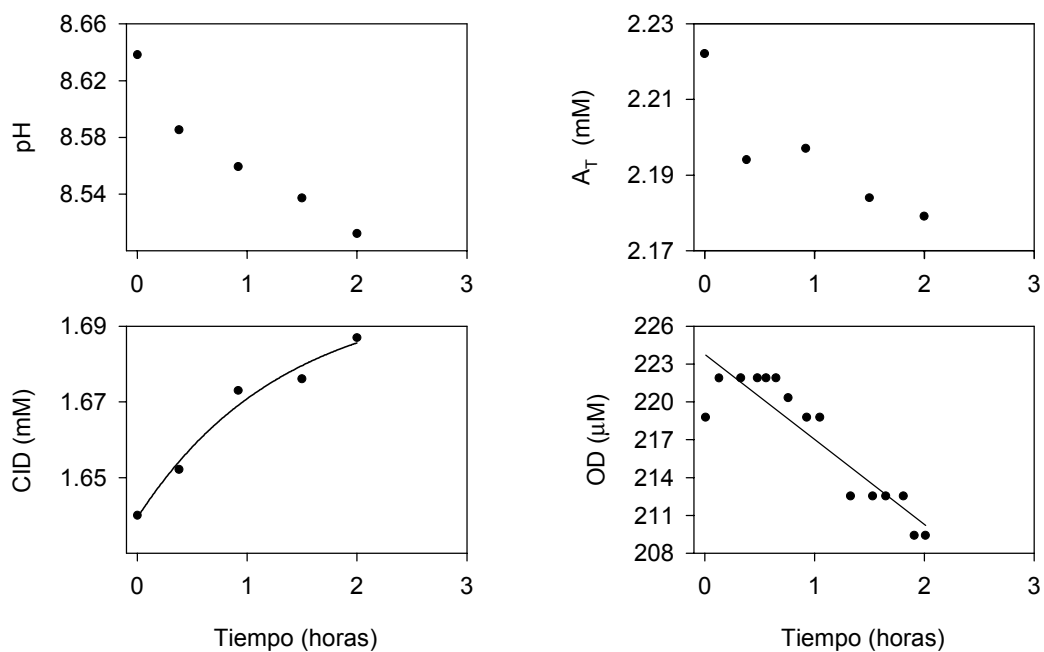


Figura II.36. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación SA1 (9/06/98).

a)



b)

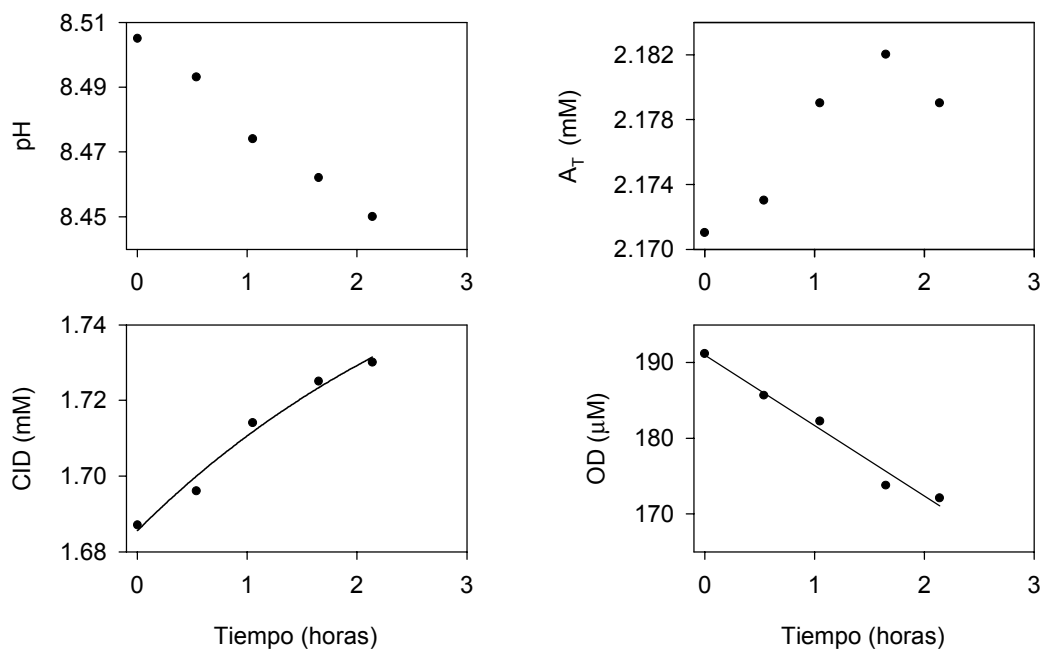
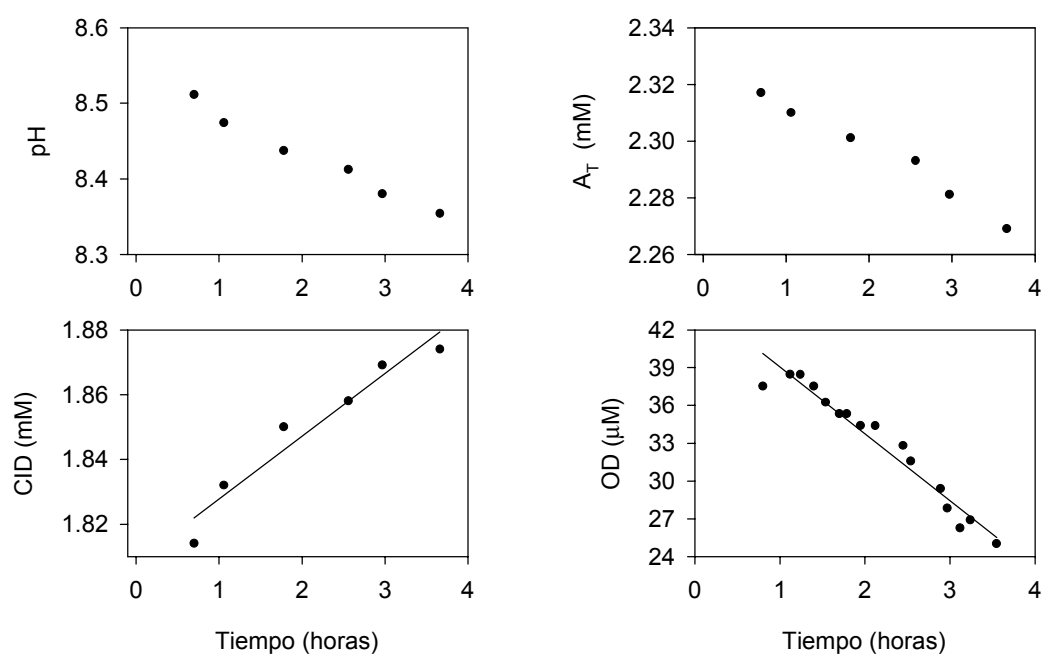


Figura II.37. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación SA2 (9/06/98).

a)



b)

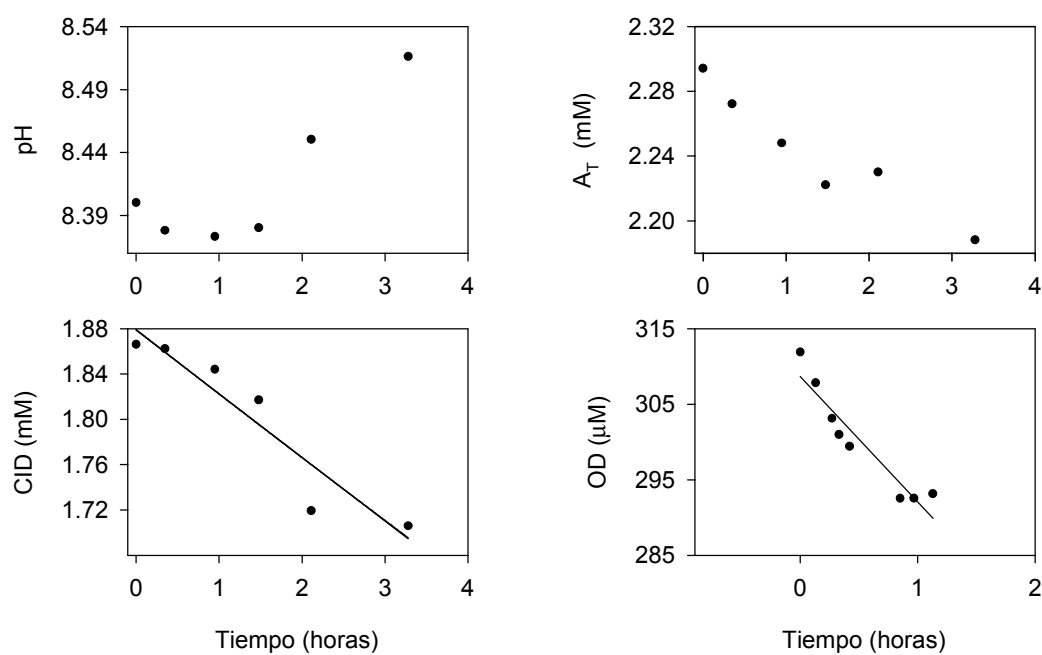


Figura II.38. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación SA3 (10/06/98).

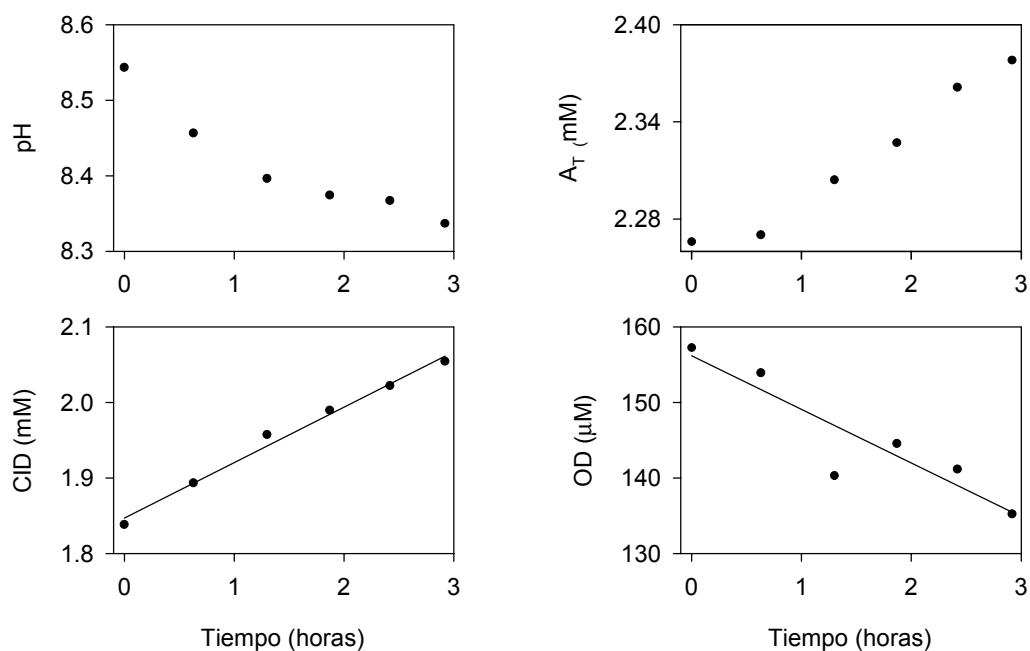
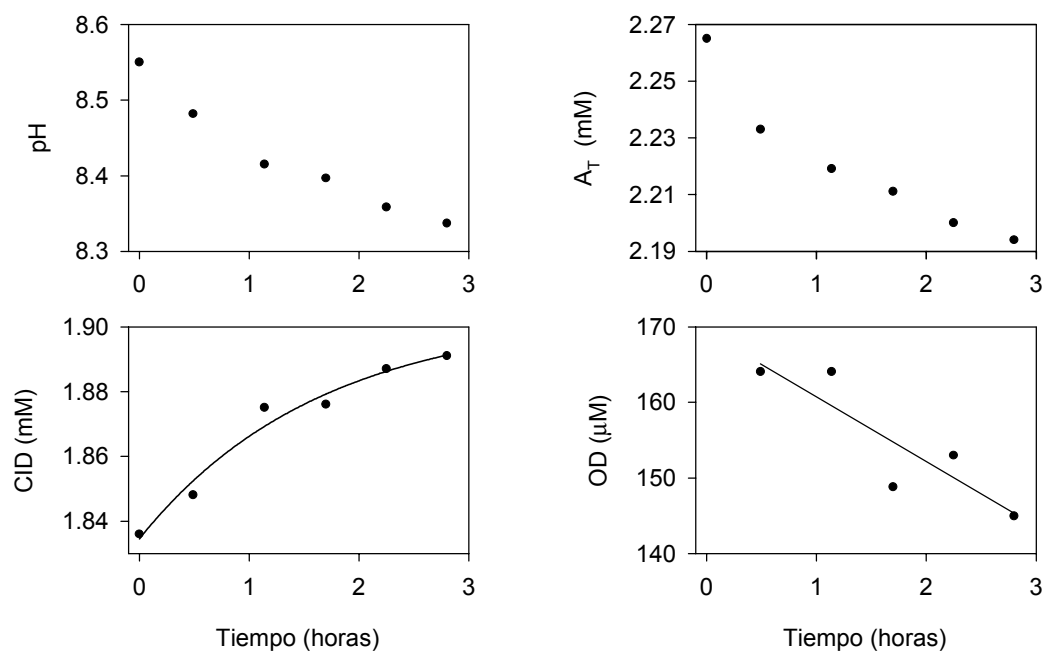
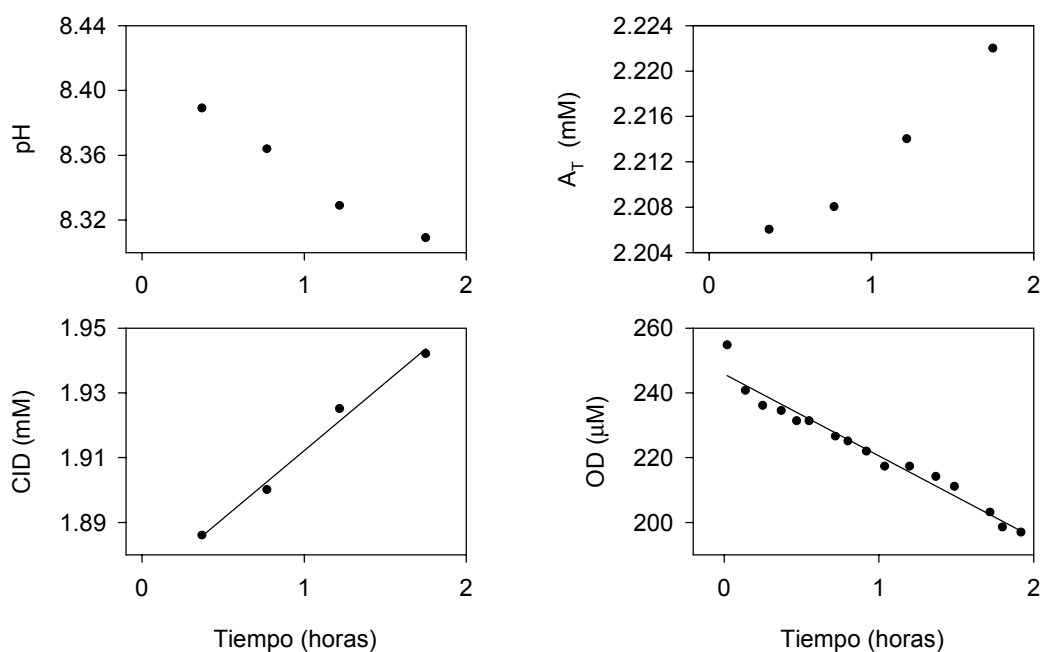
a)**b)**

Figura II.39. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación SA4 (10/06/98).

a)



b)

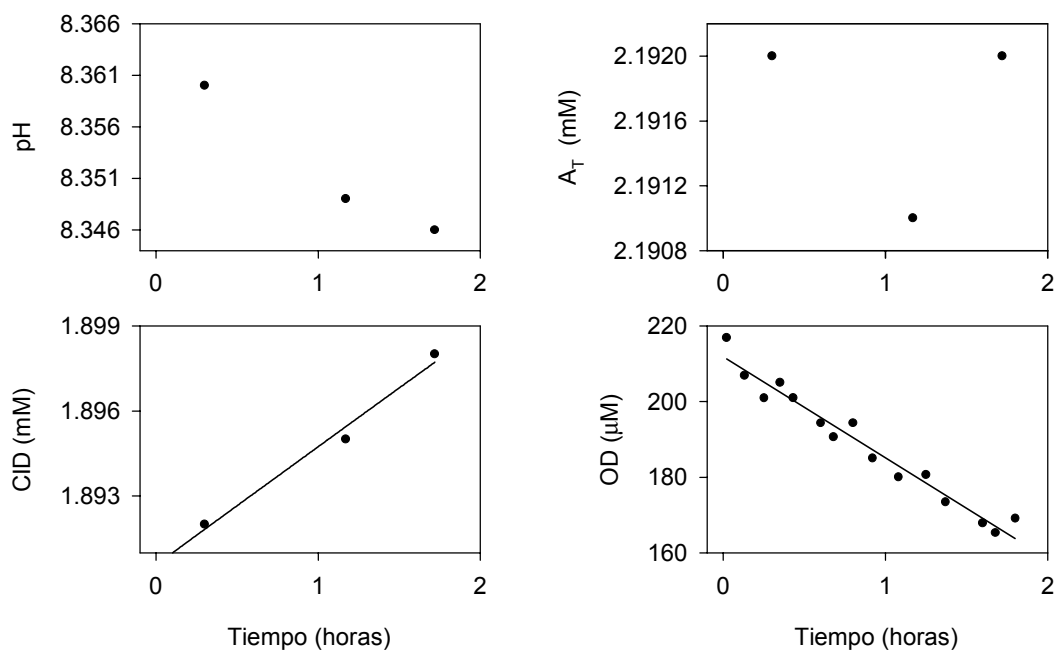
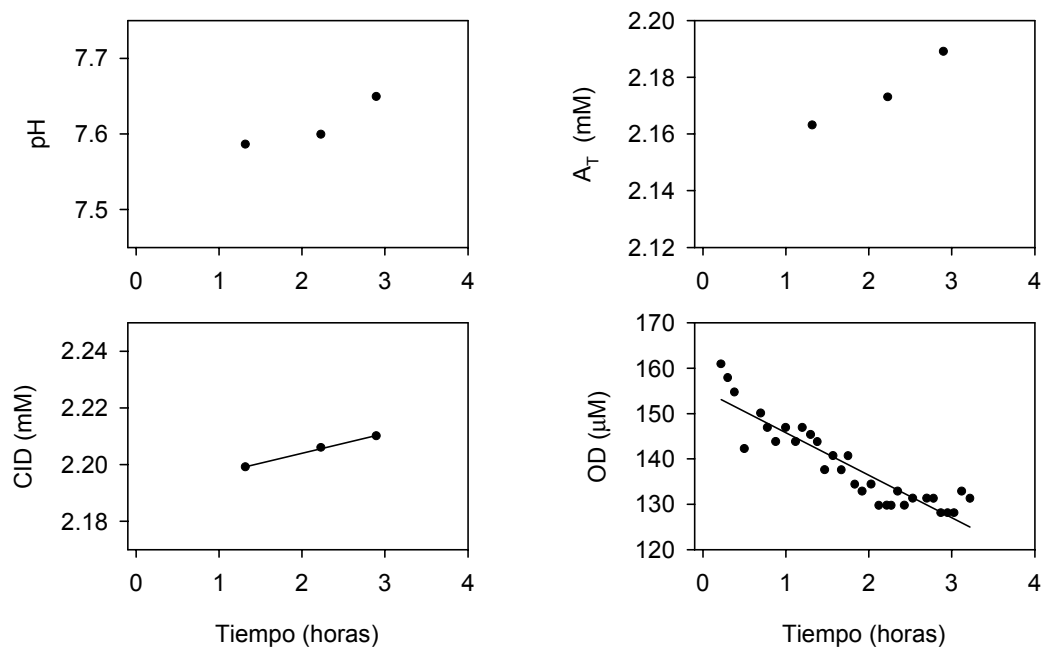


Figura II.40. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación SA5 (10/06/98).

a)



b)

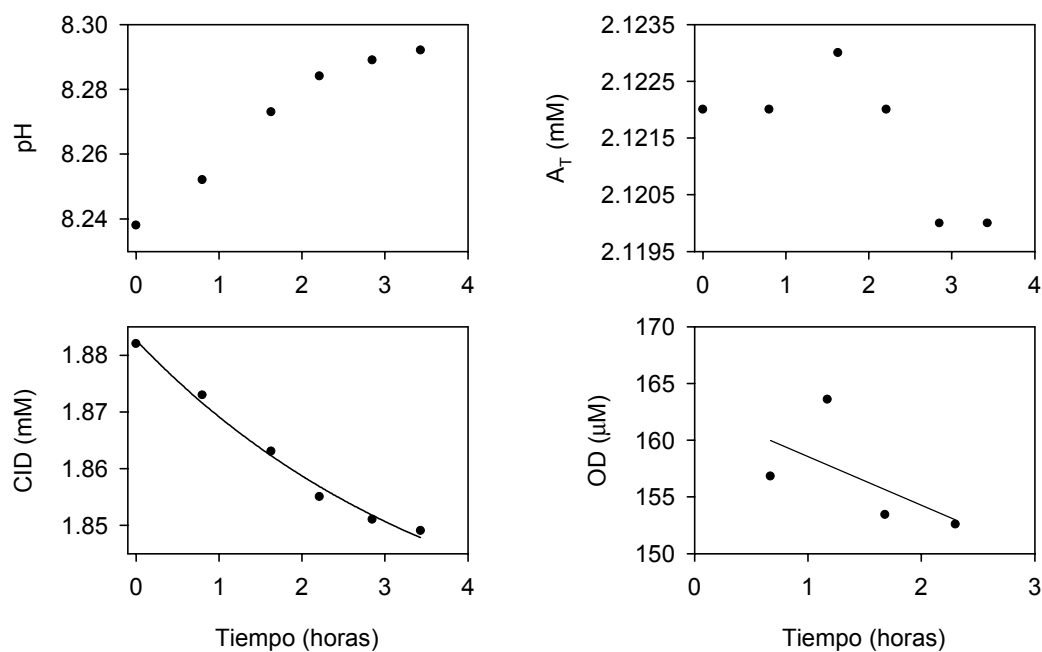
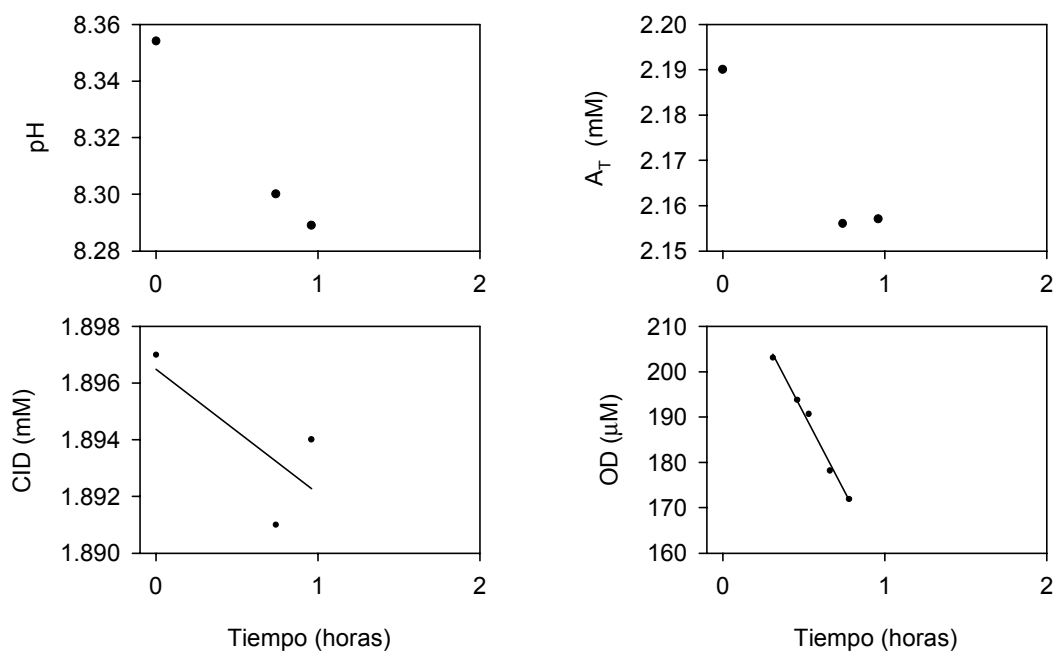


Figura II.41. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo, en la estación SU1 (06/06/98).

a)



b)

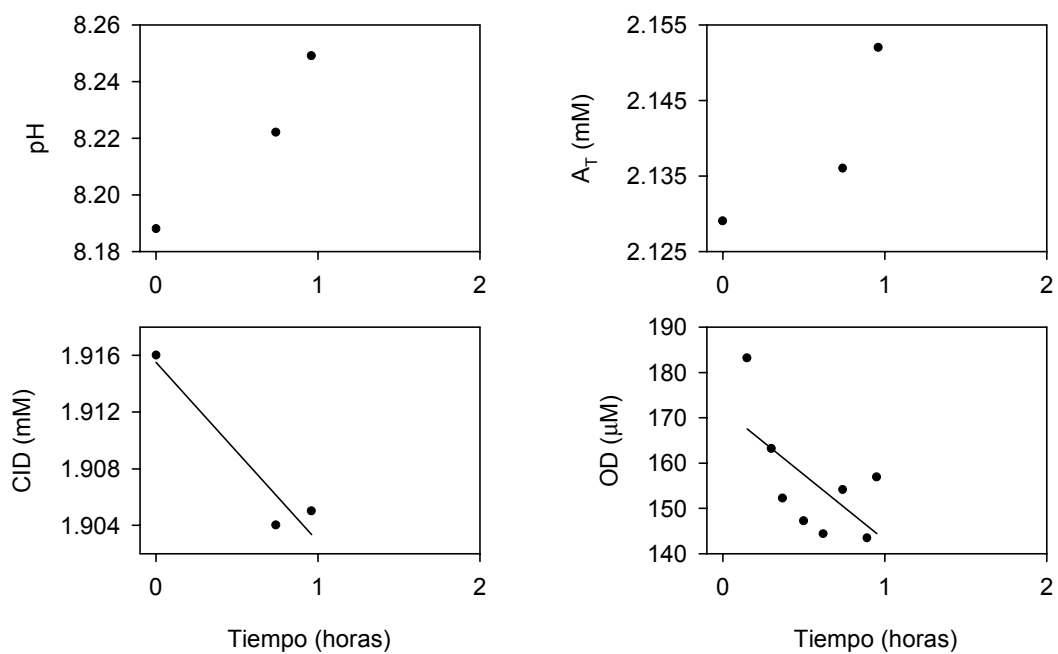
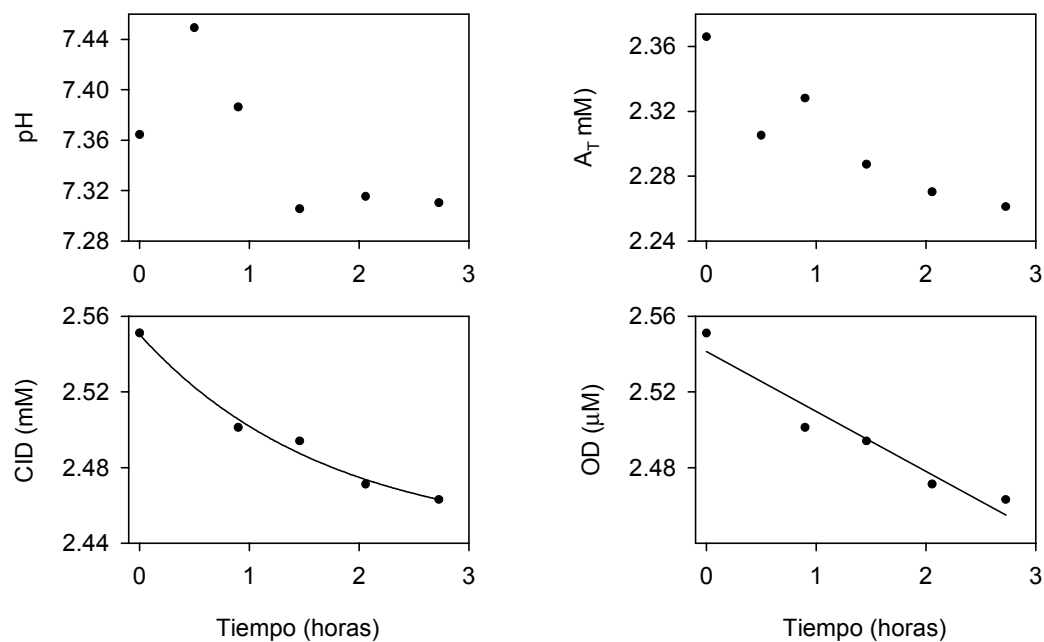


Figura II.42. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación SU2 (06/06/98).

a)



b)

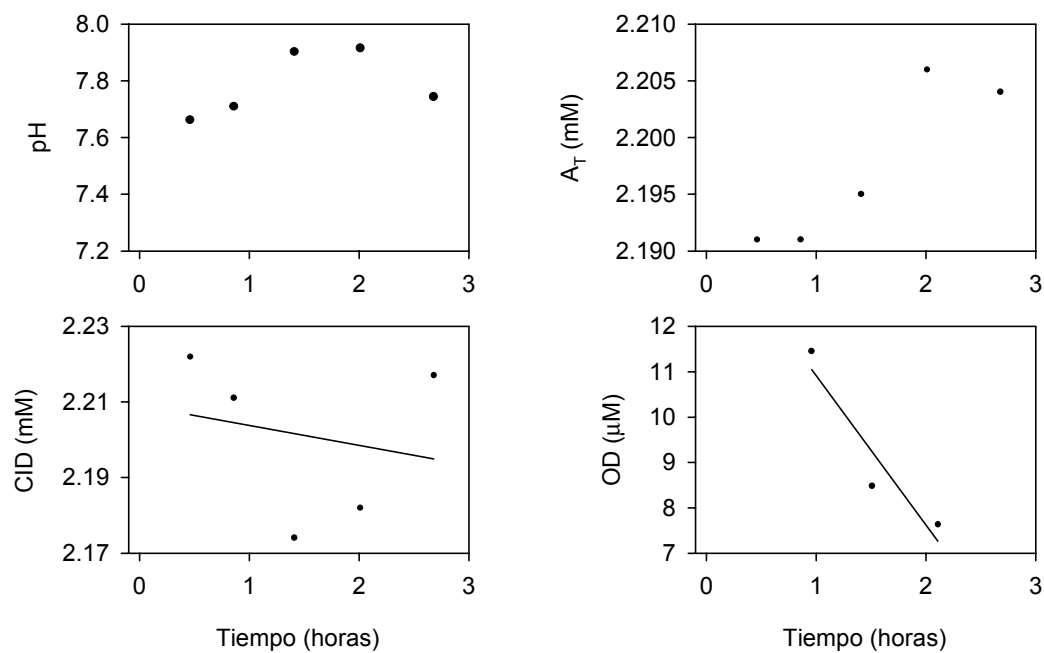
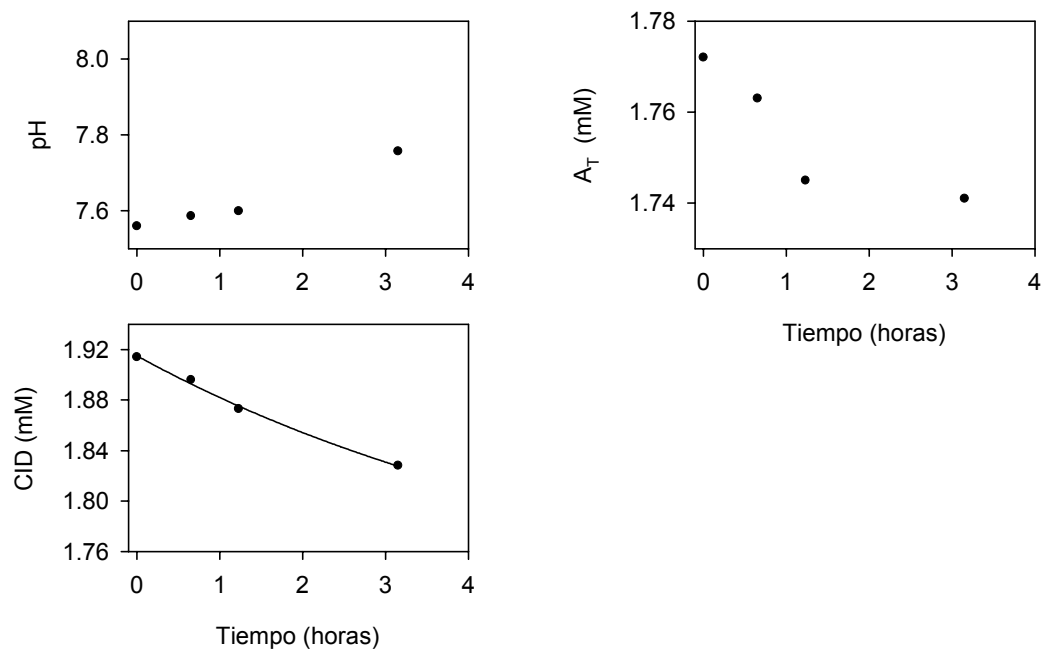


Figura II.43. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo en la estación SU3 (07/06/98).

a)



b)

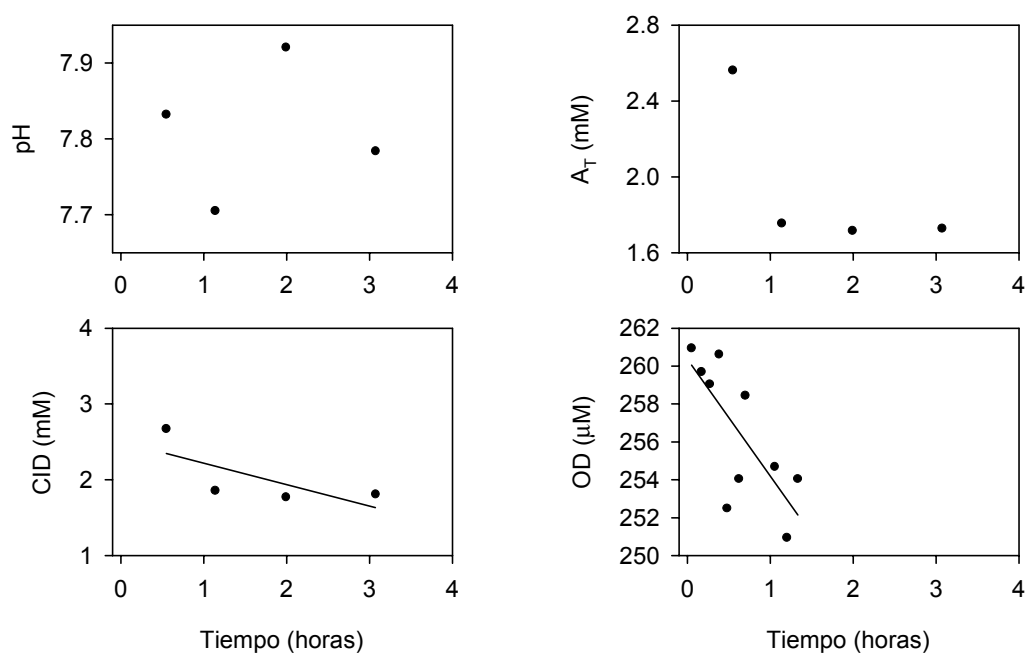


Figura II.44. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (a y b), durante el periodo del fondeo en la estación SU4 (05/06/98).

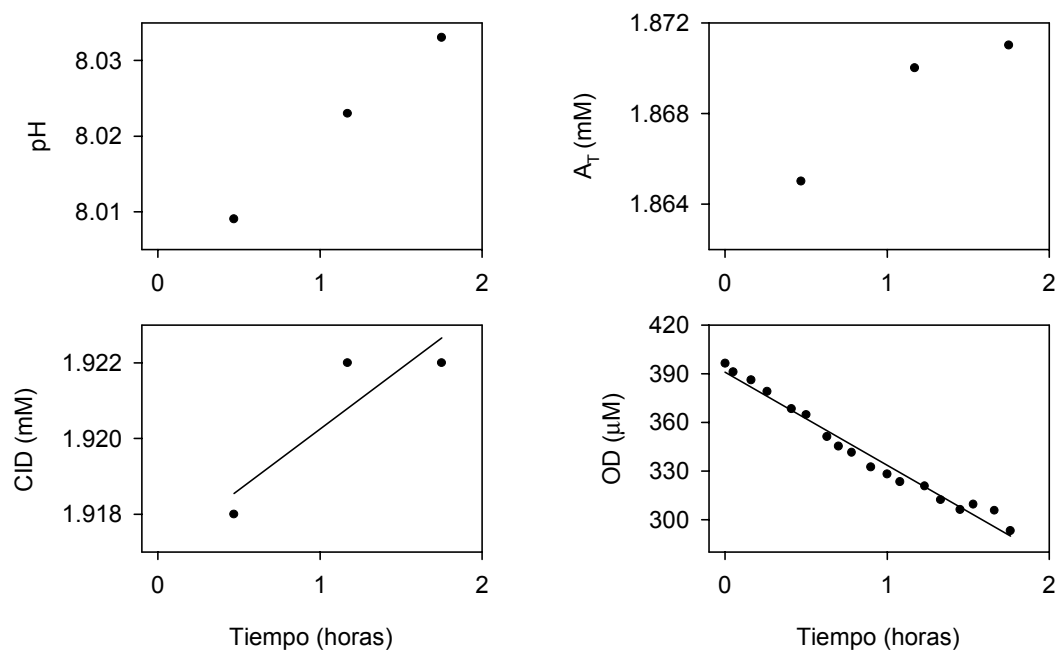
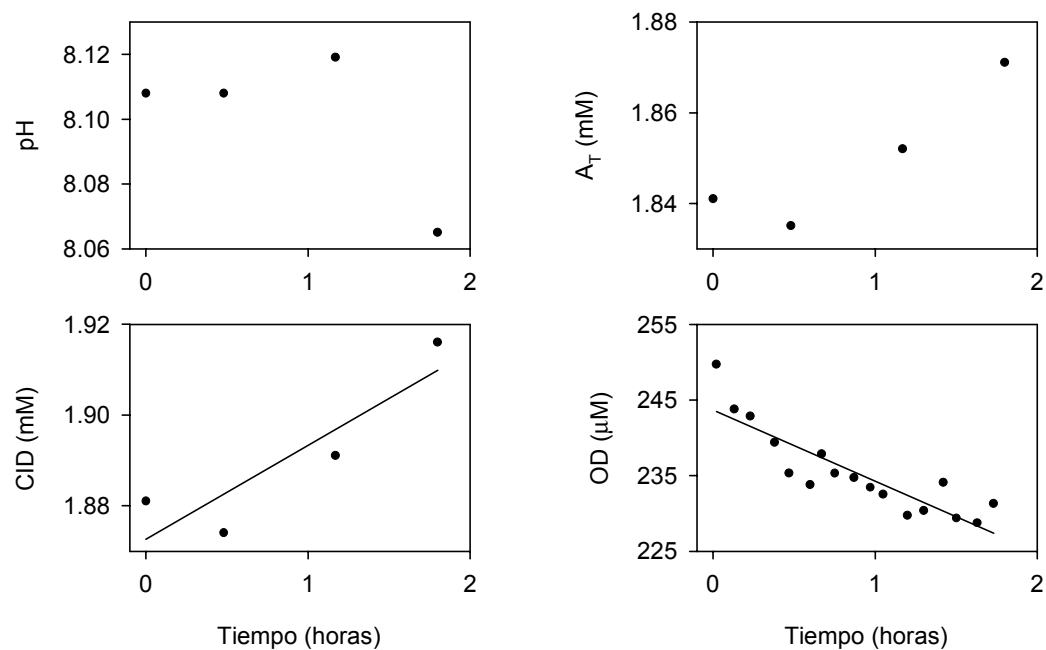
a)**b)**

Figura II.45. Evolución del pH, alcalinidad y concentración de CID y OD en el interior de las dos cámaras bentónicas utilizadas (**a** y **b**), durante el periodo del fondeo, en la estación SU5 (07/06/98).



Universidad de Cádiz
Dpto. de Química Física
2001

